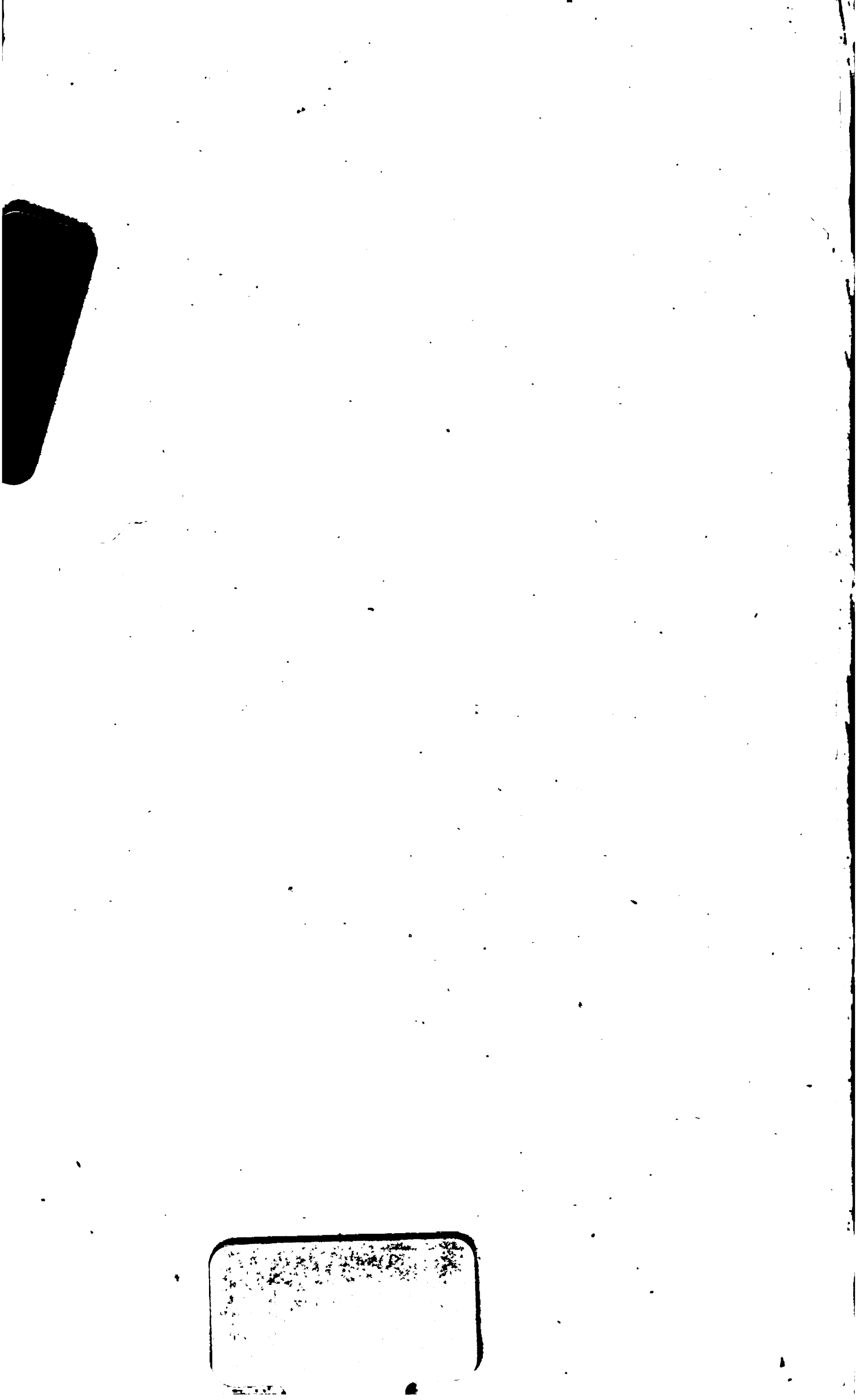
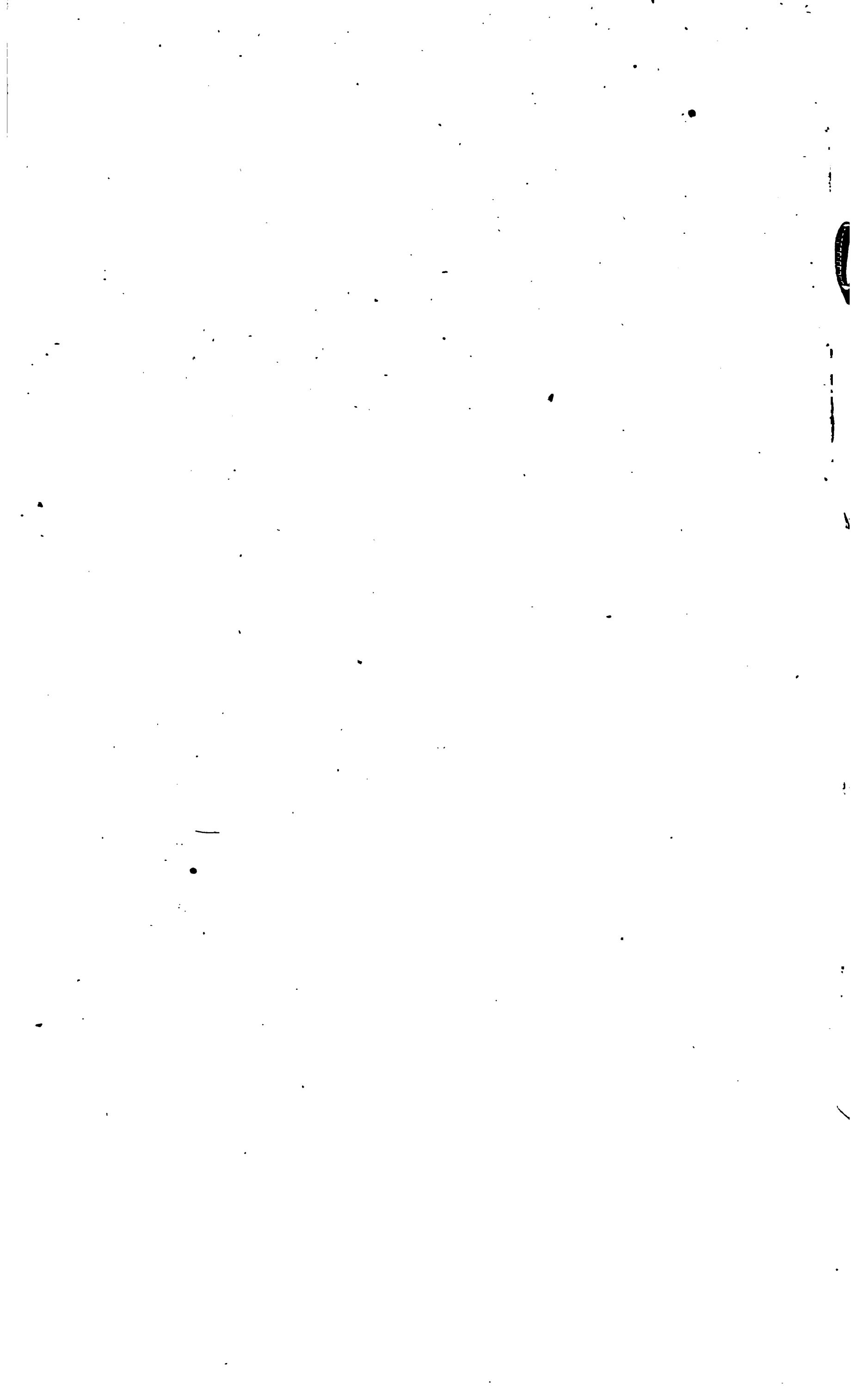

COUNTWAY LIBRARY
HC 1WZI T





LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. J. BERZELIUS.

Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt

von

F. WŒHLER.

Dritte umgearbeitete und vermehrte Original-Auflage.

Mit königl. sächsischem Privilegium.

Sechster Band.

Mit einer Kupfertafel.

Dresden und Leipzig,

in der Arnoldischen Buchhandlung.

1837.

Inhalt des sechsten Bandes.

ORGANISCHE CHEMIE.

II. Klasse.

VEGETABILISCHE SALZBASEN.

LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Sechster Band.



ORGANISCHE CHEMIE.

In der lebenden Natur scheinen die Elemente ganz anderen Gesetzen zu gehorchen, als in der todten, die Produkte ihrer gegenseitigen Einwirkungen werden daher ganz anders, als in dem Gebiete der unorganischen Natur. Die Ursache dieser Verschiedenheit zwischen dem Verhalten der Elemente in der *todten* Natur und den lebenden Körpern zu entdecken, würde der Schlüssel zur Theorie der organischen Chemie sein. Sie ist indessen auf eine solche Weise verborgen, dass wir, wenigstens gegenwärtig, ohne alle Hoffnung sind, sie auszumitteln. Dessen ungeachtet müssen wir streben, dieser Kenntniss näher zu kommen; denn einmal wird es uns glücken, entweder sie ganz zu erreichen, oder bis an die bestimmte Grenze zu gelangen, über welche hinaus das menschliche Forschungsvermögen nicht weiter erstreckt werden kann.

Ein lebender Körper, als Gegenstand einer chemischen Untersuchung betrachtet, ist eine Werkstätte, in welcher eine Menge chemischer Prozesse vorgehen, deren Endresultat ist, alle die Erscheinungen hervorzubringen, deren Gesammtheit wir Leben nennen, und diese Werkstätte auf eine solche Art zu unterhalten, dass sie sich, so zu sagen, von einem Atome allmälig bis zur höchsten erreichbaren Vollkommenheit entwickelt, worauf sie wiederum zurückgeht. Nach einer gewissen Trägheit in den Prozessen, hören diese endlich auf einmal auf, und von diesem Augenblicke an beginnen die Elemente des vorher lebenden Körpers, den Gesetzen der unorganischen Natur zu gehorchen. So verhält es sich mit einem jeden lebenden Körper. Der Zeitraum, welchen das Leben, d. h. die Erscheinungen von Entwickelung und von Abnahme, hindurch dauert, ist ungleich, aber alles begonnene Leben durchläuft diese beiden Perioden und hört auf. Bei unserer jetzigen Unbekanntschaft mit den Gesetzen für die

lebende Natur liegt wohl kein Widerspruch in der Vorstellung, dass ein organischer Körper, einmal in all seiner Vollkommenheit entwickelt, fortfahren könne, unaufhörlich von denselben Materien und Kräften auf gleiche Weise afficirt zu werden, und dass folglich die Periode seiner Abnahme nicht unvermeidlich auf die der Entwickelung folgte; aber die Erfahrung aus den unzähligen Gruppen verschiedener Wesen aus der lebenden Welt ist so absolut, dass es sich wohl voraussehen lässt, dass, wenn wir vollkommen die Gesetze für das Dasein der organischen Wesen kennten, wir auch einsehen würden, dass das unveränderte Dasein eines organischen Körpers, unter Fortdauer der Einwirkung im Uebrigen gleicher Umstände, eine physische Unmöglichkeit ist, deren Grund gerade in denselben Gesetzen liegt.

Ein jeder organische Körper unterscheidet sich folglich von einem unorganischen darin, dass der erstere einen für uns bemerkbaren Anfang hat, sich entwickelt, abnimmt, aufhört und zerstört wird, während dagegen der unorganische vor uns da war, und beständig fortfährt so da zu sein, dass, in welche Verhältnisse er auch kommen mag, sein Wesen nicht vernichtet werden kann.

Die unorganischen Elemente der organischen Körper können zwar auch nicht vernichtet werden, aber das eigentliche Wesen dieser Körper wird unwiederbringlich zerstört. Das lebende Individuum, welches stirbt, und seine Bestandtheile der unorganischen Natur wiedergiebt, kommt nie wieder. Das Wesen des lebenden Körpers ist folglich nicht in seinen unorganischen Elementen begründet, sondern in etwas Anderem, welches die unorganischen, für alle lebenden Körper gemeinschaftlichen Elemente zur Hervorbringung eines gewissen, für jede besondere Art bestimmten und eigenen Resultates disponirt.

Dieses E t w a s, welches wir Lebenskraft nennen, liegt gänzlich ausserhalb den unorganischen Elementen, und ist nicht eine ihrer ursprünglichen Eigenschaften, wie Schwere, Undurchdringlichkeit, elektrische Polarität u. a. m.; aber was es ist, wie es entsteht und endigt, begreifen wir nicht. Es lässt sich also voraussehen, dass wenn der Erdball mit seinen unorganischen Bestandtheilen ohne die lebende Natur, aber unter übrigens gleichen Umständen da wäre, er immer fort-

fahren würde, ohne lebende Wesen zu sein. Eine für uns unbegreifliche und der todten Natur fremde Kraft hat in die unorganische Masse einmal dieses Etwas gebracht; und nicht auf eine solche Weise, als wäre es das Werk des Zufalles, sondern in einer bewundernswürdigen Mannigfaltigkeit, und mit der höchsten Weisheit berechnet zu bestimmten Zwecken, zu einer unaufhörlichen Succession von vergänglichen Individuen, die aus einander entstehen, so dass in einem beständigen Wechsel die zerstörte Organisation des einen dem anderen zum Unterhalt dient. Die weise Zweckmässigkeit in Allem, was zur organischen Natur gehört, und welche dem Menschen als das Erzeugniss eines erhabenen Verstandes erscheinen muss, gab ihm Veranlassung, bei Vergleichung seiner Berechnungen zur Erreichung von Endzwecken, mit denen, welche er in dem Gebäude der lebenden Natur fand, sein Vermögen zu denken und zu berechnen, für ein Abbild des Wesens zu halten, dem er seinen Ursprung verdankt. Es gehörte indessen mehr als einmal zur eingebildeten Tiefe einer kurzsichtigen Philosophie, Alles das Werk des Zufalls sein zu lassen, in welchem nur der Theil von den Produkten Bestand haben könnte, die zufälligerweise das Vermögen, sich zu erhalten und fortzupflanzen, bekommen hätten. Aber diese Philosophie sah nicht ein, dass das, was sie unter dem Namen Zufall in der todten Materie annahm, eine physische Unmöglichkeit ist. Alle Wirkungen entspringen aus dem, was wir Kräfte nennen; diese wiederum (ähnlich dem Willen) streben ausgeführt oder befriedigt zu werden, um nach der Befriedigung in Ruhe zu kommen, die nicht gestört werden kann und worin nichts entstehen kann, was der Vorstellung von Zufall entspricht. Wir sehen nicht ein, wie gerade dieses Streben der unorganischen Materie, durch die Sättigungsbegierde wechselseitiger Kräfte in einen indifferenten und ruhenden Zustand zu kommen, gebraucht wird, sie in unaufhörlicher Thätigkeit zu erhalten; aber wir sehen diese berechnete Regelmässigkeit in den Bewegungen der Welten, unsere Forschungen entdecken mit jedem Tage mehr und mehr von dem für gewisse Endzwecke auf eine so erstaunenswürdige Weise eingerichteten Gebäude organischer Körper, und es wird uns immer mehr Ehre machen, die Weisheit zu bewundern, der wir nicht nachfolgen können,

als in philosophischem Uebermuth uns zu einer vermeintlichen Kenntniss dessen zu vernünfteln, was uns vielleicht nicht gegeben ist, jemals zu verstehen.

Ich erwähnte, der lebende Körper sei, von einer chemischen Seite betrachtet, eine Werkstätte chemischer Prozesse, die durch eigene, für die Beschaffenheit des hervorzubringenden Produktes eingerichtete Instrumente ausgeführt werden, von welchen jedes einzelne den Namen Organ bekommt. Davon hat die lebende Natur den Namen organische erhalten, eine Benennung, welche wir auch auf die Ueberreste und Produkte lebender Körper bis so weit ausdehnen, wo sich endlich ihre Elemente ganz und gar, und nur nach Art der unorganischen Natur vereinigt haben.

Die Elemente der organischen Natur und ihre Verbindungsweise.

Bei Betrachtung der unorganischen Zusammensetzung haben wir die einfachen und bestimmten Verhältnisse kennen gelernt, welche die Elemente in ihren Verbindungsweisen befolgen; wir müssen annehmen, dass dieselben Gesetze auch in der organischen Natur gelten, da sie nichts Anderes, als der Ausdruck eines Theils der Grundeigenschaften der Elemente, und die Elemente in der organischen Natur auch die der unorganischen sind. Allein gleich bei dem ersten Eintritt in die Untersuchung der Zusammensetzung organischer Körper stossen wir auf eine Mannigfaltigkeit sowohl der einfachen Atome, woraus sie bestehen, als auch zuweilen der Elemente, welche darin vereinigt sind, mit welcher Verschiedenheiten in der Anwendung dieser Gesetze verbunden sein müssen, deren Nothwendigkeit wir zwar einsehen können, deren Beschaffenheit aber, wenn sie auch vielleicht bei grösserer Erfahrung in der Zusammensetzung organischer Körper künftig einmal mehr oder weniger zu ermitteln sein dürfte, doch für gegenwärtig ein Gegenstand nur der Vermuthung werden kann.

Die organische Natur nimmt nur eine geringe Anzahl der Elemente aus der unorganischen auf. Die Hauptelemente der ersteren sind Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff. Kohlenstoff und Wasserstoff sind

Bestandtheile aller organischen Körper; der Sauerstoff fehlt in einigen, der Stickstoff in noch mehreren. Man pflegt zu sagen, die drei ersteren seien die Elemente des Pflanzenreichs, und alle vier die Elemente des Thierreichs; allein dies ist nicht buchstäblich richtig, denn viele der am Allgemeinsten vorkommenden Stoffe des Pflanzenreichs, wie z. B. Pflanzeneiweiss und Pflanzenleim, enthalten Stickstoff, so wie anderseits im Thierreiche Stoffe vorkommen, die keinen Stickstoff enthalten, wie z. B. Fett, Milchzucker. Inzwischen ist die Anzahl von Pflanzenstoffen, welche keinen Stickstoff enthalten, sehr gross im Verhältniss zu den stickstoffhaltigen, und umgekehrt giebt es nur sehr wenige stickstofffreie Thierstoffe.

Zu den genannten vier Elementen sind indessen noch einige hinzuzufügen, welche in gewissen organischen Verbindungen vorkommen. Hierher gehören vor allen Schwefel und Phosphor. Seltener kommen sie in Stoffen vegetabilischen Ursprungs vor, dagegen findet man sie in vielen Thierstoffen, z. B. im Eiweiss, in der Fleischfaser u. a. In dieser ist der Schwefel in der Art enthalten, dass er sich bei der Behandlung dieser Stoffe mit kaustischem Kali, mit diesem zu Schwefelalkali verbindet, und also den Geruch nach Schwefelwasserstoff veranlasst, wenn das Alkali mit einer Säure gesättigt wird. Die Quantität des Schwefels ist dabei so gering, dass bei Vergleichung der Anzahl der Schwefelatome mit der Atomenanzahl der übrigen Elemente die erstere so äusserst klein ausfällt, dass man zu vermuthen Ursache hat, der Schwefel befinde sich in einem uns noch gänzlich unbekannten Verbindungs-Verhältniss, um so mehr, als das Eiweiss und der Faserstoff, nach Ausziehung des Schwefels mit Alkali, aus der Auflösung durch Säuren mit Eigenschaften gefällt werden, welche bei der Prüfung mit unorganischen Reactionsmitteln sich als unverändert erweisen, wiewohl sie ohne Zweifel dennoch eine Veränderung erlitten haben, welche sich in dem lebenden chemischen Prozess, wenn sie da stattgefunden, zu erkennen gegeben hätte. Ungefähr dieselbe Bewandtniss scheint es auch mit dem Phosphor zu haben. Ist dieses Element in organischen Stoffen im unoxydirten Zustand enthalten, so verwandelt es sich bei deren Verbrennung in Phosphorsäure, welche die Kohle umkleidet

und dadurch deren weitere Verbrennung verhindert. Die Quantität des Phosphors, ist, im Vergleich mit den andern Elementen, ebenfalls so gering, dass die Nachweisung seiner Gegenwart in der organischen Verbindung eine schwierige Aufgabe ist. Es ist wahrscheinlich, dass das Eisen, welches in manchen organischen Stoffen, wie z. B. im Farbstoffe des Bluts, einen wesentlichen Bestandtheil ausmacht, auf eine analoge Weise, wie Schwefel und Phosphor, darin enthalten sei, indem aus den später zu erwähnenden Versuchen offenbar hervorzugehen scheint, dass es nicht als Oxydul oder Oxyd darin enthalten ist.

Werden organische Stoffe verbrannt, so bleibt häufig ein unverbrennlicher Antheil zurück, den wir Asche nennen. In dieser Asche findet man: Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Manganoxyd, Eisenoxyd, Kieselsäure (bei Pflanzenstoffen), und Salze von einer oder der andern dieser Basen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Kohlensäure, ferner Chlornatrium, Chlorkalium, und in den Knochen der Thiere auch eine geringe Menge Fluorcalcium. Auch Kupferoxyd wird als ein Bestandtheil der Asche angegeben, aber seine Menge ist äusserst gering, und es scheint nur eine ganz zufällige, wiewohl nicht seltene Einmengung zu sein. Auf welche Weise diese die Asche bildenden Substanzen in dem organischen Körper enthalten waren, ist nicht immer leicht auszumitteln. In vielen Fällen ist es indessen augenscheinlich, dass sie nur eingemengt waren, dass sie also keine unmittelbare Bestandtheile ausmachten. So ist es z. B. ziemlich sicher, dass das in der Pflanzenasche enthaltene Alkali in Gestalt eines Salzes mit einer verbrennbaren Säure sich in den Flüssigkeiten befand, womit der lebende organische Körper durchtränkt war. In anderen Fällen liegt dies nicht so klar vor. Versucht man z. B. coagulirtes und getrocknetes Blut zu verbrennen, so erhält man eine schwer einzuäschernde Kohle. Digerirt man dieselbe, nach dem Zerreiben, mit Salzsäure, so zieht diese alle schon gebildete Asche aus. Wird aber das so ausgewaschene Kohlenpulver von neuem anhaltend gebrannt, so wird es allmälig mit Hinterlassung von neuer Asche verzehrt, die von derselben Beschaffenheit ist, wie die zuerst ausgezogene, und aus Eisenoxyd, Kalkerde, Phosphorsäure

und Kohlensäure besteht. Diese waren also nicht als solche in der Kohle enthalten, weil sie sonst von der Säure hätten ausgezogen werden müssen. Inzwischen ist es nicht ganz entschieden, dass sie in dem Eiweiss und dem Farbstoff in einer solchen eigenthümlichen Verbindung enthalten waren, aus dem Grunde, weil sie die Kohle so enthielt; allein es ist sehr wahrscheinlich, dass sie aus dem Grunde mit der Kohle verbunden zurückblieben, weil sie sich in dem zerstörten organischen Körper in nicht oxydirtem Zustande befunden haben.

Aus dem nun Gesagten ist es jedoch klar, dass wir nicht mit genügender Sicherheit wissen, welche und wie viele aus der Klasse der Metalle als primitive oder unmittelbare Bestandtheile von organischen Verbindungen vorkommen können; eben so wenig ist es bekannt, ob das in organischen Körpern vorkommende Chlor zuweilen anders, als in Gestalt von Chlorüren in denselben enthalten sei.

In der unorganischen Natur ist die Anzahl der einfachen Atome in jeder Verbindung, mit wenigen Ausnahmen, sehr beschränkt; in der organischen dagegen ist sie im Allgemeinen weit grösser. Wenn hier zuweilen die Anzahl der elementaren Atome geringer ist, so nähert sich auch der daraus zusammengesetzte Körper in seinen Eigenschaften mehr den unorganischen Verbindungen, so ist z. B. die Anzahl von einfachen Atomen, welche gewisse Pflanzensäuren bilden, wie Essigsäure, Ameisensäure, Weinsäure u. a., beschränkter, und dadurch gleichen diese Säuren mehr den unorganischen, in dem Grade, dass wir sie schon unter den Säuren in der unorganischen Natur abhandeln konnten. Welche Anzahl von Atomen die höchste sei, die ein zusammengesetztes Atom organischen Ursprungs bilden kann, ist nicht bekannt; dass sie aber sehr gross sein könne, sehen wir aus verschiedenen Verbindungen, wie z. B. der Talgsäure, welche auf jedes Atom Säure 210 einfache Atome enthält.

In der organischen Zusammensetzung findet eine Sonderbarkeit statt, welche die unorganische Natur nicht darbietet, dass nämlich Verbindungen aus denselben Elementen häufig in denselben oder sehr nahe in denselben relativen Verhältnissen mit sehr ungleichen elektrochemischen Eigenschaften begabt sind. Die am stärksten elektronegativen einfachen

Körper geben in der unorganischen Natur die am stärksten elektronegativen Oxyde, und wir erklären uns dies aus der elektronegativen Polarität der Radikale. Dagegen finden wir in der organischen Natur, dass von Körpern von gleicher oder fast gleicher Zusammensetzung der eine eine starke Säure, der andere fast indifferent ist. Die Oxalsäure ist eine weit stärkere Säure, als die Kohlensäure, ungeachtet in der ersteren das Radikal mit weniger Sauerstoff verbunden ist, als in der letzteren, und dass dies nicht darauf beruhe, dass die Oxalsäure ein Doppelatom Radikal enthält, sehen wir daraus, dass die Schwefelsäure eine stärkere Säure ist, als die Unterschwefelsäure. Kohlenstoff und Wasserstoff sind in der Essigsäure mit weniger Sauerstoff verbunden als im Zucker und in der Stärke; dessen ungeachtet ist die erstere eine ziemlich starke Säure, während die letzteren zu elektropositiven Oxyden nur sehr schwache Verwandtschaft haben. Dass die Anordnungsweise der elementaren Atome unter sich an diesem Umstand wesentlichen Theil habe, geht deutlich aus dem in B. II, p. 175 angeführten Beispiel von der wasserhaltigen Cyansäure hervor, welche durch freiwillige Umsetzung ihrer Elemente in einen ganz indifferenten Körper übergeht.

In Betreff der Art, wie die Atome der Elemente in der organischen Natur verbunden sind, wissen wir natürlicherweise noch nichts, und sind von der Möglichkeit, hierin zu einer klaren Einsicht zu gelangen, weiter entfernt, als in der unorganischen Natur. Inzwischen ist es nothwendig, sich darüber Vermuthungen zu bilden und Vorstellungen zu machen, die man nach einiger Zeit wieder zu verwerfen bereit sein muss, um sie durch andere, durch vermehrte Erfahrung veranlasste, zu ersetzen, denn dies ist der einzige Weg, den wir zur Erlangung von Aufklärung in diesem Gegenstande einschlagen können. Gewiss ist es möglich, dass eine lichtbringende Entdeckung gemacht werden könne, wenn man Untersuchungen auf Gerathewohl anstellt, allein niemals kann man auf einen solchen Glücksfall rechnen; will man also zu einem nicht bloss empirischen Resultat gelangen, so muss man sich Vorstellungen machen, deren Richtigkeit prüfen, und sich stets erinnern, dass unter vorschlagsweise aufgestellten Ansichten sich oft Brücken zur

Wahrheit befinden. Bei solchen Ansichten muss man indessen nothwendig einem gewissen Leitfaden folgen, ohne welchen die Hypothesen oft so ungereimt und von der Wahrheit entfernt bleiben, dass sie zu beständigen Verwirrungen führen, zumal wenn, wie es oft der Fall ist, ihre Urheber die Untersuchungen zur Gewinnung von Beweisen für die vorgeschlagene Ansicht anstellen, mit Vernachlässigung alles dessen, was dawider spricht. Bei dem Studium der bis jetzt über diesen wichtigen Gegenstand herausgegebenen Arbeiten findet man, dass auf sie, mit sehr wenigen Ausnahmen, das eben Gesagte anwendbar ist.

Die Leitfaden, deren wir uns bedienen können, sind hauptsächlich aus der unorganischen Natur und aus den Betrachtungen der in dieser zwischen den Elementen stattfindenden Verhältnisse entlehnt. Man kann es fast als entschieden betrachten, dass eine Ansicht, welche diesen Verhältnissen widerstreitet oder in ihnen keine Stütze findet, nicht das Rechte getroffen habe.

Die meisten organischen Verbindungen, welche Gegenstand unserer Untersuchungen werden, enthalten Sauerstoff. Indem wir sie mit unorganischen Verbindungen vergleichen wollen, die Sauerstoff als Bestandtheil enthalten, ergiebt es sich von selbst, dass wir sie als Oxyde betrachten. Aber ein jedes Oxyd hat sein Radikal, also müssen in diesen Betrachtungen die organischen Oxyde ebenfalls ihre Radikale haben. Diese sind aber nicht mehr einfache, sondern zusammengesetzte Körper. So haben wir im II. Theile schon bei der Zusammensetzung der Essigsäure, der Weinsäure, der Ameisensäure u. a., diese als Säuren mit zusammengesetztem Radikal betrachtet. Wenn wir diese Ansicht, welche einen der Grundzüge in der Vorstellungsweise von der organischen Zusammensetzung ausmacht, einer Prüfung unterwerfen, so stellt es sich bald heraus, dass wir hier auf ein ganz anderes Feld als in der unorganischen Natur gelangt sind. Das Radiakl aus der Essigsäure, der Weinsäure, der Ameisensäure, kann nicht durch einen anderen Körper von dem Sauerstoff geschieden werden, wie es mit den Radikalen der unorganischen Säuren der Fall ist. Zu dem Versuche kann man nicht eine höhere Temperatur zu Hülfe nehmen, weil dadurch das zusammengesetzte Radikal, in Folge der

grösseren Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff, zersetzt wird. Indessen folgt hieraus nicht, dass die Vorstellung von der Existenz eines solchen zusammengesetzten Radikals unrichtig sei, denn aus dieser Vorstellung folgt auch, dass das Radikal ein bei höherer Temperatur durch den Sauerstoff zerstörbarer Körper ist. Die reducirende Kraft der elektrischen Säule bewirkt ebenfalls nicht, so weit die Versuche bis jetzt gehen, die Abscheidung des zusammengesetzten Radikals von dem Sauerstoff, sondern es bleibt das organische Oxyd entweder ganz unzersetzt, oder es entstehen Produkte von der Zersetzung des Radikals. Diese Umstände haben mehrere Naturforscher veranlasst, die Idee von zusammengesetzten Radikalen gänzlich zu verwerfen. Man hat sich z. B. die Essigsäure zusammengesetzt vorgestellt aus Kohlenoxyd, Wasser und Kohlenwasserstoff, eine Zusammensetzungsweise, die in der unorganischen Verbindung durchaus nichts Entsprechendes hat. Indessen verlässt uns nicht der Leitfaden aus der unorganischen Natur, obgleich die Beweise in der organischen sich nicht genau so wie in der ersteren durchführen lassen.

Es ist bekannt, dass das Cyan aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht, dass es in seinem Verhalten vollkommen die Klasse von einfachen Körpern nachahmt, die wir Salzbilder nennen, dass es sich also in seinen Verbindungs-Verhältnissen wie ein einfacher Körper verhält, und sogar mit Sauerstoff eine eigene Säure, die Cyansäure, und mit Wasserstoff eine andere Säure, die Cyanwasserstoffsäure, bildet. Die unorganische Natur bietet also ein zusammengesetztes Radikal dar, dessen Oxyd eine Säure ist, aus welcher man aber vergeblich Cyan zu reduciren versuchen würde, weil das zusammengesetzte Radikal bei dem Versuch nicht isolirt, sondern zersetzt wird. Der Unterschied zwischen diesem und dem organischen Radikal besteht hier nur darin, dass das Cyan, als Radikal, für sich bestehen, und auf anderem Wege hervorgebracht werden kann, was mit dem vermutheten Radikal z. B. der Weinsäure oder der Ameisensäure bis jetzt nicht der Fall ist, wenigstens nicht in der Art, dass man sie als solche Radikale erkennen konnte.

Die Existenz von Radikalen aus Kohlenstoff und Wasserstoff darf man mit eben so grossem Recht vermuthen, als die

aus Kohlenstoff und Stickstoff. Um sie factisch zu erweisen, brauchte man nur, gleich wie in der Cyansäure der Sauerstoff durch Wasserstoff, Schwefel, Chlor etc. ersetzt werden kann, entsprechende Substitutionen des Sauerstoffs in den organischen Oxyden hervorzubringen zu suchen. Auch fehlt es uns nicht ganz an solchen Beispielen, wiewohl uns deren geringe Zahl noch nicht berechtigt, sie für entscheidende Beweise zu nehmen. So z. B. hat Dumas Verbindungen vom Radikal der Ameisensäure mit Salzbildern entdeckt, in denen die Sauerstoffatome der Ameisensäure gegen eine gleiche Anzahl Doppelatome von Salzbildern ausgetauscht sind. Bei dem Alkohol, aus welchem sich diese Verbindungen am leichtesten bilden, komme ich auf deren Beschreibung zurück. Durch besonders interessante Versuche hat es Liebig sehr wahrscheinlich gemacht, dass das Radikal der Essigsäure, C^4H^6, ausser der Essigsäure noch zwei niedrigere Oxydationsstufen habe, die er beide dargestellt und von denen er gezeigt hat, dass die eine ein fast indifferentes Oxyd, $C^4H^6 + O$, ist, welches er Aldehyd nennt, und die andere eine Säure, $C^4H^6 + 2O$, Daniell's Lampensäure. Die Essigsäure ist bekanntlich $C^4H^6 + 3O$. Ferner lässt sich die Zusammensetzung der von Alkohol gebildeten Aetherarten sehr leicht durch die Annahme erklären, dass der gewöhnliche Aether $C^4H^{10} + O$, oder das Oxyd eines Radikals ist, das aus 4 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff besteht, welches Oxyd in Verbindung mit wasserfreien Säuren diejenigen Aetherarten giebt, die Sauerstoffsäuren enthalten, und dessen Radikal sich auch mit Salzbildern zu eigenen Aetherarten verbindet, vollkommen auf analoge Weise, wie sich ein unorganisches Oxyd sowohl mit Sauerstoffsäuren als mit Wasserstoffsäuren zu Sauerstoffsalzen und zu Haloïdsalzen verbindet.

Gegen diese Vorstellungsweise kann man indessen stets mit Grund einwenden, dass es sehr sonderbar sei, dass, bei einer so grossen Anzahl von Oxyden mit zusammengesetztem Radikal, die Radikale selbst nicht öfter isolirt dargestellt werden konnten. Zwar sind allerdings einige Radicale der Art bekannt, z. B. Terpentinöl und Citronenöl, die, eben so wie ihre Oxyde, weiter unten abgehandelt werden sollen; allein man muss zugehen, dass die Anzahl zu gering ist, um daraus eine Stütze entnehmen zu können. Mög-

lich ist es auch, dass sehr viele dieser Radikale nicht in isolirter Form existiren können, sondern in andere Verbindungen zerfallen, wenn das mit ihnen verbundene elektronegative Element ihnen entzogen wird, wenn sie auch dessen Austausch gegen ein anderes Element der Art aushalten. Es versteht sich von selbst, dass stickstoffhaltige organische Körper aus einem gleichen Gesichtspunkte als Oxyde eines aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzten Radikals zu betrachten sind.

Es ist auch die Frage entstanden, ob nicht auch sauerstoffhaltige zusammengesetzte Körper als organische Radikale betrachtet werden könnten. Die Veranlassung dazu war, dass in einem einzigen bis jetzt bekannten Beispiel, dem Bittermandelöl, ein sauerstoffhaltiger Körper auf eine solche Weise mit Wasserstoff verbunden ist, dass der letztere gegen eine proportionale Anzahl Atome von Sauerstoff, Schwefel und Salzbildern ausgetauscht werden kann, gerade so als ob der sauerstoffhaltige Körper ein selbstständiges Radikal wäre. Inzwischen ist es nicht möglich, aus diesem einzigen Beispiel etwas mehr zu entscheiden, als dass dieser sauerstoffhaltige Körper in seinem Verhalten in der That die Verbindungsverhältnisse einfacher Körper nachahmt.

Der Austausch eines elektronegativen Körpers gegen einen anderen elektronegativen, oder eines elektropositiven gegen einen anderen elektropositiven, welchen Austausch wir hier mit dem technischen Ausdruck *Substitution* bezeichnen wollen, spielt in der organischen Natur eine für die Theorie der Zusammensetzungsweise äusserst wichtige Rolle; denn er giebt Aufklärung über eine gewisse Ordnung in der relativen Stellung der elementaren Atome, ohne die sie nicht stattfinden könnte, und ist, so zu sagen, der einzige recht entscheidende Beweis, den wir in den Fällen, wo sie nachzuweisen ist, für eine Zusammensetzungs-Ansicht haben. Es ist also von grosser Wichtigkeit bei künftigen Untersuchungen, alle möglichen Mittel aufzusuchen, vermittelst deren Substitutionen zu bewerkstelligen sind. Zu allererst waren es Liebig und Wöhler, welche in ihrer vortrefflichen Arbeit über das Bittermandelöl auf die Möglichkeit eines solchen Weges zur Erlangung bestimmter Begriffe über die Zusammensetzung die Aufmerksamkeit lenkten.

Es giebt noch eine Art, die Zusammensetzung wenigstens gewisser Körper zu betrachten, die grosse Aufmerksamkeit verdient, und von der eine künftige Erfahrung lehren muss, wie weit sie sich ausdehnen lässt. Diese Vorstellungsweise gründet sich auf eine Eigenschaft einiger unorganischer Säuren, z. B. der Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, sich mit organischen Körpern auf eine solche Art zu vereinigen, dass daraus Säuren mit ganz neuen Eigenschaften entspringen, die mit Basen eigene Salze bilden, aus denen die organische Substanz selbst nicht von solchen Körpern ausgeschieden wird, zu denen die Säure sonst die grösste Verwandtschaft besitzt. Beispiele von solchen Säuren sind die Weinschwefelsäure, die Leucinsalpetersäure u. a. Man kann hier fragen, ist es nicht denkbar, dass Kohlensäure oder sogar auch organische Säuren, sich entweder mit Kohlenwasserstoff oder mit Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen könnten. Ideen der Art sind von Mitscherlich, Chevreul, Liebig und Dumas angeregt worden. Bei der Benzoësäure werde ich Mitscherlich's Ansichten entwickeln. Chevreul versuchte, die fetten Oele als Verbindungen von Fettsäuren mit Oelzucker zu betrachten, in welche Substanzen sie auch wirklich beim Verseifungsprozess zerlegt werden, und welche Zusammensetzung also mit der der Aetherarten analog wäre. Liebig und Dumas haben es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der Zucker eine Verbindung von Kohlensäure, Aether und Wasser, also ein Kohlensäure-Aether sei. — Bei jedem einzelnen dieser Körper komme ich auf Betrachtungen zurück, die in dieser Hinsicht gemacht werden können, und ich werde mich daher hier nicht weiter dabei aufhalten. Auf gleiche Weise lässt sich der Aether, statt als das Oxyd eines zusammengesetzten Radikals, $C^4H^{10}+O$, als eine Verbindung von Kohlenwasserstoff mit Wasser, $C^4H^8+\dot{H}$, betrachten, worin das Wasseratom durch 1 Atom einer wasserhaltigen Sauerstoffsäure substituirt werden kann, wodurch die Aetherarten mit Sauerstoffsäuren gebildet werden; oder durch ein Doppelatom einer Wasserstoffsäure, wodurch die Aetherarten mit Salzbildern entstehen. Diese letztere Ansicht erklärt in den meisten Fällen die Erscheinungen eben so gut, als die oben angeführte.

Hieraus folgt unstreitig, dass wir mehrere Vorstellungsarten in Betracht nehmen müssen, ohne einer ausschliesslich den Vorzug zu geben, bis dass Beweise durch Substitutionen vorliegen, entweder durch Substitutionen der elektronegativen Elemente, die einander vertreten, in welchem Falle die Idee von Radikal und Sauerstoff den Vorzug zu verdienen scheint, oder Substitutionen von Säuren, die einander ersetzen, in welchem Fall die Verbindung eines unorganischen Oxyds oder einer Säure mit Kohlenwasserstoff, oder mit einem aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, mit oder ohne Stickstoff zusammengesetzten Körpers anzunehmen wäre. Indessen ist es, wie bei den Aetherarten, zuweilen der Fall, dass sich beide Ansichten gleich gut durch Substitutionen erklären lassen; soll dann eine Ansicht vorzugsweise angenommen werden, so muss sich die Wahl auf andere Verhältnisse gründen.

Ich übergehe gänzlich alle anderen Vorstellungsarten, die sich eines Jeden Phantasie, ohne Führung von entsprechenden Verhältnissen in der unorganischen Natur, machen könnte, und ich habe nur hinzuzufügen, dass oft genug vermuthete Zusammensetzungsarten keine grosse Wichtigkeit haben, wenn sie nicht dazu dienen, die relative Anzahl der Atome besser im Gedächtniss zu behalten, denn es ist denkbar, dass mehrere verschiedene Vorstellungen alle gleich richtig sein können. Einmal vereinigt, liegendie Atome, aller Wahrscheinlichkeit nach, auf eine solche Weise zusammen, dass dann kein Unterschied zu machen sein dürfte zwischen den zusammengesetzten Atomen der ersten Ordnung, woraus die der zweiten oder der dritten Ordnung nach einer gewissen theoretischen Ansicht bestehen würden. So ist es z. B. keineswegs erwiesen, dass Kali im Atom vom schwefelsauren Kali, oder Ammoniak im Atom vom salpetersauren Ammoniak enthalten ist; alle einfachen Atome liegen auf eine bestimmte Weise geordnet, und wahrscheinlich so, dass z. B. von keinem Sauerstoffatom gesagt werden kann, es gehöre ausschliesslich zum Kali. Von den Radikalen der Säure und der Base könnte man wohl vermuthen, dass sie aus rein elektrischen Ursachen sich getrennt und nach entgegengesetzten Seiten legen, worauf die Möglichkeit ihrer Substitution durch andere gleichartige oder mit denselben elektrisch-chemischen Relationen begabte

begabte beruht. Ich will dies hier mit einem höchst einfachen, in der unorganischen Natur oft vorkommenden Beispiel erläutern. Bekanntlich bieten mehrere Metalle eine Oxydationsstufe dar, welche mit $\dot{R}+\dddot{R}$ ausgedrückt werden kann, und die von einigen Chemikern als eigenthümliche Oxydationsstufe betrachtet wird, worin 3 Atome Radikal mit 4 Atomen Sauerstoff verbunden wären. Dass jedoch eine solche Ansicht nicht die wahre Zusammensetzungsweise ausdrückt, ist daraus zu ersehen, dass die Natur Oxyde der Art hervorbringt, worin die beiden Glieder in der Formel nicht von einem und demselben Metall gebildet werden, indem z. B. das $\dot{R}$ Eisenoxydul, Zinkoxyd, Talkerde, und das $\dddot{R}$ Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd oder Thonerde sein kann. Die gegenseitige Anordnung der einfachen Atome, welche sich in der Krystallform ausdrückt, ist stets dieselbe. Wenn die nebenstehende Figur, (womit jedoch keineswegs beabsichtigt wird, eine Idee von dem in der Natur stattfindenden Zusammenliegen der Atome zu geben), die Verbindung vorstellt, und die mit + bezeichneten Kreise die Atome der Radikale bedeuten, so ist leicht einzusehen, dass wenn die Atome 1 und 2, = $\dot{R}$, weggenommen werden, $\dddot{R}$ übrig bleibt. Dies geschieht auch bei Behandlung des Eisenoxyd-Oxyduls mit einer schwachen Säure. Das Manganoxyd-Oxydul wird von schwachen Säuren auf dieselbe Weise zersetzt; stärkere Säuren aber, besonders Salpetersäure, zersetzen dasselbe in 2 Atome $\dot{M}n$ und 1 Atom $\ddot{M}n$. Es ist klar, dass wenn die Atome 1 und 2, und 3 und 4 hinweggenommen werden, gerade 1 Atom Radikal und 2 Atome Sauerstoff übrig bleiben, gebildet von dem Atom 5 und den Atomen 6 und 7. Durch neuere Versuche ist es bekannt, dass die Mennige eine ganz ähnliche Zusammensetzung hat, man weiss aber nicht, dass sie durch Säuren jemals anders zersetzt werde, als in 2 $\dot{P}b$ und $\ddot{P}b$. Ob wirklich ein Oxyd von der Zusammensetzung $\ddot{P}b$ in isolirter Form darstellbar sei oder nicht, ist für die Lösung dieser Frage gleichgültig. Zwei Chemiker, die sich über die Formeln $\dot{R}+\dddot{R}$ und $2\dot{R}+\ddot{R}$ streiten würden, hätten beide, so lange noch das zusammengesetzte Atom als solches zusammensitzt, vollkommen

gleich Recht; was bei der Trennung der Atome entsteht, beruht auf den einwirkenden Umständen, so wie auf dem ungleichen Bestreben der Elemente, vorzugsweise vor anderen gewisse Verbindungs-Verhältnisse einzugehen. Was sich nun in dieser einfacheren Verbindungsweise zeigt, findet auch bei einer Menge von organischen Verhältnissen statt, und von vielen organischen Verbindungen lässt es sich beweisen, dass die im Vorhergehenden erwähnten zweierlei Zusammensetzungsarten für eine und dieselbe Substanz durchaus gleich richtig sein können, und es hängt ganz und gar von den einwirkenden Umständen ab, ob sie der einen oder der anderen Vorstellung gemäss zersetzt wird.

Gleichwohl ist es nicht meine Meinung zu behaupten, dass diese ungleichen Vorstellungsarten in jeder Hinsicht gleich richtige Ansichten enthalten, weil es häufig der Fall sein kann, dass Substitutionen nach der einen möglich sein können, ohne dass sie es nach der anderen sind, und da in der organischen Chemie Substitutionen unsere besten Führer zu werden versprechen, müssen sie die Frage so oft entscheiden, als sie hervorzubringen sind.

Es können verschiedene Vorstellungsarten auf eine solche Weise gemacht werden, dass die Anzahl der Atome auf Verbindungen bekannter organischer Körper passt, ohne dass im Uebrigen eine solche Zusammenparungsweise weder durch Substitution, noch durch directe Synthesis, durch das Zusammenbringen der vermutheten Bestandtheile, unterstützt wird. So hat z. B. Dumas einen Körper entdeckt, dessen Bestandtheile sich durch 1 Atom Oxamid und 1 Atom Oxaläther repräsentiren lassen. Eine solche Vorstellungsweise ist zwar einerseits nicht als der Ausdruck des wirklichen Verhältnisses anzunehmen, sie ist aber auch nicht zu verwerfen, weil sie ein leichtes Mittel darbietet, die Zusammensetzung im Gedächtniss zu behalten. Man braucht dabei nur zu bemerken, dass die Verbindung eine solche Zusammensetzung habe, als bestünde sie aus 1 Atom Oxamid und 1 Atom Oxaläther, ohne dass man damit meint, dass sie in diese theilbar sei.

Im Uebrigen finden in der organischen Natur weit häufiger isomerische Verhältnisse statt, als in der unorganischen.

Körper von gleicher Zusammensetzung haben oft sehr verschiedene Eigenschaften. Die Anzahl der schon bekannten Fälle ist, im Verhältniss der kurzen Zeit, seitdem wir über Isomerie bestimmtere Begriffe erlangt haben, schon gross und wird sich ohne Zweifel vermehren. Weil indessen viele solcher Körper für die Verbindung mit unorganischen Körpern so indifferent sind, dass sich ihr Atomgewicht nicht bestimmen lässt, so werden auch hier zuweilen polymerische Verhältnisse, d. h. solche, wo die Zusammsetzungs-Proportionen gleich, die Atomgewichte aber ungleich sind, mit wirklich isomerischen, oder solchen, welche gleiches Atomgewicht und gleiche Zusammensetzung haben, verwechselt.

Ueber eine, bei der Bildung organischer Verbindungen wahrscheinlich wirksame, bis jetzt wenig bemerkte Kraft.

Die Untersuchungen der letzten Jahre haben uns mit einer, sowohl in der unorganischen als in der organischen Natur wirksamen Kraft bekannt gemacht, die verschieden ist von den uns früher bekannt gewesenen Kräften, und deren *bis jetzt* wenig entwickelte Geschichte ich hier kurz entwerfen will.

Wenn in der unorganischen Natur durch die gemeinschaftliche Einwirkung mehrerer Körper auf einander neue Verbindungen entstehen, so geschieht es dadurch, dass sich Vereinigungsbestreben äussern und sich besser zu befriedigen suchen, indem dabei die mit starken Verwandtschaften begabten Körper einerseits in gegenseitige Verbindung treten, während die verlassenen schwächeren sich andererseits ebenfalls vereinigen. Bis zu 1800 ahnte man nicht, dass hierbei ausser dem Verwandschaftsgrad noch etwas Anderes als die Wärme und zuweilen das Licht einwirkend sein könne. Da wurde der Einfluss der Elektricität entdeckt, man fand bald, dass elektrische und chemische Relationen ein und dasselbe seien, dass die Wahlverwandtschaft nur eine Folge der stärkeren entgegengesetzten elektrischen Relationen sei, welche von der Wärme und dem Lichte gesteigert werden. Noch hatten wir also keine andere Aussicht zur Erklärung der Entste-

hung von neuen Verbindungen, als dass sich Körper treffen, in denen die elektrischen Relationen durch Umsetzung der Bestandtheile besser neutralisirt werden können. Als wir uns mit der Erfahrung, die wir aus der unorganischen Natur geschöpft hatten, zu dem Studium der chemischen Prozesse wendeten, die in der lebenden Natur vorgehen, fanden wir, dass in ihren Organen Körper von der verschiedenartigsten Beschaffenheit hervorgebracht werden, für welche das rohe Material im Allgemeinen eine einzige Flüssigkeit oder Auflösung ist, die mehr oder weniger langsam in den Gefässen umhergeführt wird. Bei den Thieren war dies besonders deutlich; hier sieht man Gefässe in einer ununterbrochenen Fortsetzung Blut aufnehmen, und ohne Zutritt einer andern Flüssigkeit, die darin doppelte Zersetzungen bewirken könnte, aus ihren Mündungen Milch, Galle, Harn etc. ausgeben. Es war klar, dass hier etwas vorging, zu dessen Erklärung uns die unorganische Natur noch keinen Schlüssel gegeben hatte. Nun machte Kirchhof die Entdeckung, dass Stärke bei einer gewissen Temperatur in verdünnten Säuren aufgelöst, zuerst in Gummi und nachher in Traubenzucker verwandelt werde. Es lag da so ganz in unserer Betrachtungsweise solcher Veränderungen, nachzusuchen, was die Säure aus der Stärke aufgenommen hätte, so dass sich das Uebrige zu Zucker vereinigen könnte; allein es ging nichts Gasförmiges weg, mit der Säure fand man nichts verbunden, ihre ganze ursprünglich angewandte Menge konnte durch Basen wieder weggenommen werden, und in der Flüssigkeit fand man nur Zucker, dem Gewicht nach eher mehr, als die angewandte Stärke betrug. Die Sache blieb für uns eben so räthselhaft, wie eine Secretion in der organischen Natur. Dann entdeckte Thénard eine Flüssigkeit, deren Bestandtheile mit nur sehr geringer Kraft mit einander vereinigt waren, ich meine das Superoxyd von Wasserstoff. Unter dem Einfluss von Säuren blieben sie in ungestörter Verbindung, unter dem Einfluss von Alkalien wurde bei ihnen das Streben sich zu trennen erregt, und es entstand eine Art langsamer Gährung, wobei Sauerstoffgas wegging und Wasser zurückblieb. Allein nicht blos solche Körper, die in dieser Flüssigkeit auflösbar waren, veranlassten diese Zersetzung, auch feste Körper sowohl organischer, als unorgani-

scher Natur, bewirkten dieselbe, so namentlich Braunstein, Silber, Platin, Gold, und unter den organischen der Faserstoff des Bluts. Der Körper, welcher hierbei die Umsetzung der Bestandtheile verursachte, that dies nicht dadurch, dass er an neuen Verbindungen selbst Theil nahm, er blieb unverändert, und wirkte also durch eine ihm inwohnende Kraft, deren Natur uns noch unbekannt ist, wiewohl sich ihre Existenz auf diese Weise bemerkbar gemacht hat.

Kurz vor Thénard's Entdeckung hatte Humphry Davy eine Erscheinung beobachtet, deren Zusammenhang mit der vorhergehenden nicht so gleich eingesehen wurde. Er hatte gefunden, dass bis zu einer gewissen Temperatur erhitztes Platin die Eigenschaft hatte, in Berührung mit einem Gemenge von atmosphärischer Luft und Alkohol- oder Aetherdämpfen, eine Verbrennung der letzteren zu unterhalten, dass aber Gold und Silber diese Eigenschaft nicht besassen. Nicht lange hernach entdeckte sein Verwandter Edmund Davy ein Platin-Präparat, von dem man später fand, dass es metallisches Platin in einem hohen Grade von Vertheilung war, welches bei gewöhnlichen Lufttemperaturen das Vermögen besass, beim Befeuchten mit Alkohol in Folge der Entzündung des letzteren glühend zu werden, oder denselben, wenn er mit Wasser verdünnt war, zu Essigsäure zu oxydiren. Nun kam die Entdeckung, welche den vorhergehenden gleichsam die Krone aufsetzte, nämlich Döbereiner's Entdeckung, dass Platinschwamm das Vermögen hat, in die Luft ausströmendes Wasserstoffgas zu entzünden, welche kurz nachher durch eine gemeinschaftliche Untersuchung von Dulong und Thénard weiter verfolgt wurde, woraus hervorging, dass mehreren einfachen und zusammengesetzten Körpern dieses Vermögen zukommt, aber in so ungleichem Grad, dass während es beim Platin, Iridium und anderen Begleitern des Platins selbst weit unter dem Gefrierpunkt wirksam ist, es bei Gold eine höhere Temperatur, bei Silber eine noch höhere und bei Glas eine Temperatur von wenigstens + 300° erfordert. Auf diese Weise blieb dieses Vermögen nicht mehr ein isolirtes, einer Ausnahme ähnliches Verhalten, sondern es stellte sich als eine allgemeinere, und in ungleichen Graden den Körpern angehörige Eigenschaft heraus. Es wurde nun möglich, von dieser Erscheinung Anwendungen

zu versuchen. Wir hatten die Erfahrung gemacht, dass z. B. die Umwandlung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol, wie sie bei der Gährung durch den Einfluss eines unlöslichen Körpers statt findet, den wir unter dem Namen Ferment kennen, und der, wiewohl mit geringerer Wirksamkeit, durch thierischen Faserstoff, coagulirtes Pflanzeneiweiss, Käse und ähnliche Substanzen ersetzt werden kann, nicht durch eine der doppelten Zersetzung ähnliche chemische Wirkung zwischen dem Zucker und dem Ferment erklärt werden konnte; aber verglichen mit den in der unorganischen Natur bekannten Verhältnissen glich es keinem so sehr als der Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds durch den Einfluss von Platin, Silber oder Faserstoff; es war also sehr natürlich, bei dem Ferment eine analoge Wirkung zu vermuthen. Allein noch hatten wir uns keines Falles erinnert, der zu vergleichen gewesen wäre mit der Wirkung der Alkalien auf das Wasserstoffsuperoxyd, das heisst, wo dieser unerklärliche Einfluss eines aufgelösten Körpers auf einen andern, in derselben Auflösung enthaltenen ausgeübt würde. Die Zuckerbildung aus Stärke durch den Einfluss von Schwefelsäure wurde noch nicht als ein solches Beispiel erkannt. Dass wir sie nun als solches erkennen, verdanken wir Mitscherlich's geistreichen Untersuchungen über die Aetherbildung, auf deren Einzelnheiten ich später zurückkomme, und die ich hier nur in soweit berühre, als sie das Princip betreffen. Unter den vielen Vermuthungen, die man zur Erklärung der durch den Einfluss der Schwefelsäure vor sich gehenden Umwandlung des Alkohols in Aether aufgestellt hat, nahm man bekanntlich auch an, dass die Begierde dieser Säure zum Wasser die Aetherbildung in der Art einleite, dass die Säure dem Alkohol, als einer Verbindung aus 1 Atom C^4H^8 und 2 Atomen Wasser, das eine Wasseratom entzöge, und die Verbindung C^4H^8 nun mit dem anderen Atom Aether bildete. Diese Erklärung ist einfach, schön und ganz übereinstimmend mit unserer Erfahrung von dem durch Verwandtschaft bedingten chemischen Einfluss der Körper auf einander. Ein Umstand jedoch blieb eine Undeutlichkeit, nämlich warum nicht andere Körper, die nicht sauer sind und Wasser binden, dieselbe Erscheinung hervorbringen könnten. Kali und Natron, Chlorcalcium, wasserfreie Kalkerde u. a., müssten, wenn es der Verwandschafts-

grad zum Wasser wäre, welcher die Umsetzung der Bestandtheile des Alkohols veranlasste, Aether hervorbringen; allein dies fand niemals statt.

Nun aber zeigte Mitscherlich, dass Schwefelsäure von einer gewissen Verdünnung und Temperatur die Eigenschaft besitzt, den Alkohol, der in solcher Proportion in dieselbe geleitet wird, dass die dadurch entstehende Abkühlung gerade den durch das Erhitzen hinzukommenden Wärmezuschuss aufnimmt, in Aether und Wasser zu verwandeln, welche, da diese Temperatur weit höher ist, als der Siedepunkt des Wassers, von dem Gemische zusammen abdestilliren, und deren Gewicht zusammen, wenn die Abkühlung des Destillats vollständig war, eben so viel beträgt, als das des angewandten Alkohols. Die Bereitungsmethode selbst, sowie auch das gleichzeitige Uebergehen von Wasser mit dem Aether, waren zwar schon vor Mitscherlich's Versuchen bekannt; allein die Schlüsse, zu welchen dieselbe führte, hatte Niemand vor ihm eingesehen. Er zeigte nun, dass bei dieser Temperatur die Schwefelsäure auf den Alkohol dieselbe Kraft ausübt, wie die Alkalien auf das Wasserstoffsuperoxyd; denn durch eine Affinität zum Wasser war sie nicht zu erklären, da das Wasser mit dem Aether wegging; und dies führte ihn wiederum zu dem Schluss, dass die Wirkung der Schwefelsäure auf Stärke bei der Umwandlung der letzteren in Zucker von derselben Natur sei.

Es ist also erwiesen, dass viele, sowohl einfache als zusammengesetzte Körper, sowohl in fester als in aufgelöster Form, die Eigenschaft besitzen, auf zusammengesetzte Körper einen, von der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft ganz verschiedenen Einfluss auszuüben, indem sie dabei in dem Körper eine Umsetzung der Bestandtheile in anderen Verhältnissen bewirken, ohne dass sie dabei mit ihren Bestandtheilen nothwendig selbst Theil nehmen, wenn dies auch mitunter der Fall sein kann.

Es ist dies eine eben sowohl der unorganischen, als der organischen Natur angehörige neue Kraft zur Hervorrufung chemischer Thätigkeit, die gewiss mehr, als man bis jetzt dachte, verbreitet sein dürfte, und deren Natur für uns noch verborgen ist. Wenn ich sie eine neue Kraft nenne, ist es dabei keineswegs meine Meinung, sie für eine von den elek-

trochemischen Beziehungen der Materie unabhängiges Vermögen zu erklären; im Gegentheil, ich kann nur vermuthen, dass sie eine eigene Art der Aeusserung von jenen sei. So lange uns indessen ihr gegenseitiger Zusammenhang verborgen bleibt, erleichtert es unsere Forschungen, sie vorläufig noch als eine Kraft für sich zu betrachten, gleich wie es auch unsere Verhandlungen darüber erleichtert, wenn wir einen eigenen Namen dafür haben. Ich werde sie daher, um mich einer in der Chemie wohlbekannten Ableitung zu bedienen, die *katalytische Kraft* der Körper, und die Zersetzung durch dieselbe *Katalyse* nennen, gleich wie wir mit dem Wort Analyse die Trennung der Bestandtheile der Körper vermöge der gewöhnlichen chemischen Verwandtschaft verstehen. Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen, so dass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere elektrochemische Neutralisirung hervorgebracht wird. Sie wirken dabei im Ganzen in derselben Art wie die Wärme, und es kann hier die Frage entstehen, ob ein ungleicher Grad von katalytischer Kraft bei ungleichen Körpern dieselbe Ungleichheit in kalalytischen Produkten erregen könne, wie oft die Wärme oder ungleiche Temperaturen bewirken, und also, ob ungleich katalysirende Körper aus einem gewissen zusammengesetzten Körper verschiedenartige katalytische Produkte hervorbringen können? Ob diese Frage mit Ja oder Nein beantwortet werden soll, ist jetzt nicht möglich zu entscheiden. Eine andere Frage ist, ob Körper von katalytischer Kraft diese auf eine grössere Anzahl zusammengesetzter Körper ausüben, oder ob sie, wie es gegenwärtig noch scheint, gewisse katalysiren, ohne auf andere zu wirken? Die Beantwortung dieser und anderer Fragen muss der künftigen Forschung überlassen bleiben. Hier genügt es schon, das Vorhandensein der katalytischen Kraft durch eine hinreichende Anzahl von Beispielen nachgewiesen zu haben.

Wenden wir uns nun mit dieser Idee zu den chemischen Prozessen in der lebenden Natur, so geht uns hier ein ganz

neues Licht auf. Wir bekommen dadurch gegründeten Anlass zu vermuthen, dass in den lebenden Pflanzen und Thieren tausende von katalytischen Prozessen zwischen den Geweben und den Flüssigkeiten vor sich gehen und die Menge ungleichartiger chemischer Zusammensetzungen hervorbringen, von deren Bildung aus dem gemeinschaftlichen rohen Material, dem Pflanzensaft oder dem Blut, wir nie eine annehmbare Ursache einsehen konnten, und die wir künftig vielleicht in der katalytischen Kraft des organischen Gewebes, woraus die Organe des lebenden Körpers bestehen, entdecken werden. Allein auch nachdem das Leben verlöscht ist, möchte diese Kraft noch fortfahren, wirksam zu sein. Wir finden, dass ein Thier oder eine Pflanze nach ihrem Ableben eine freiwillig eintretende Zerstörung erleidet durch Umsetzung der Elemente nach andern Verhältnissen, die gewöhnlich eine einfachere Zusammensetzung haben und sich immer mehr der unorganischen Zusammensetzungsweise nähern. Es scheint in der Absicht des Urhebers der Natur gelegen zu haben, so die Spuren von dem, was gelebt hat, wegzunehmen, dass für das, was an dessen Stelle in's Leben gerufen wird, nicht die Materialien und der Raum fehle. Die hierbei entstehenden Veränderungen fassen wir in drei Prozesse zusammen, nämlich die Weingährung, die saure Gährung und die Fäulniss, welche alle, in Beziehung zu den dabei entstehenden Produkten, weiter unten ausführlicher abgehandelt werden sollen.

Bildung organischer Materien auf künstlichem Wege.

Die Kunst vermag nicht die Elemente der unorganischen Natur nach Art der lebenden Natur zu vereinigen; bei unseren Versuchen bringen wir nur binäre Vereinigungen und Zusammensetzungen derselben hervor. Sogar die lebenden Körper selbst können einen grossen Theil von Materien nicht aus rein unorganischen Stoffen hervorbringen, sondern bedürfen dazu der Produkte anderer lebender Körper als Material zu ihren Prozessen. So z. B. lebt die vegetabilische Natur des einen Jahres von den Ueberresten der vorhergehenden

Jahre, die pflanzenfressenden Thiere brauchen Pflanzen, und die fleischfressenden andere Thiere zu Nahrungsmitteln, d. h. als Material zur Unterhaltung der in jedem Individuum vorgehenden chemischen Prozesse.

Wenn sich die Kunst des Einflusses chemischer Reagentien auf organische Produkte bedient, so kann sie eine kleine Anzahl mit den organischen Produkten gleichartiger Materien hervorbringen, aber dies geschieht immer so, dass sie ihre Elemente ihrem endlichen Zerfallen in binäre Verbindungen um einige Schritte näher bringt; so z. B. erhalten wir Aepfelsäure und Oxalsäure durch Behandlung einer grossen Anzahl Stoffe mit Salpetersäure; Essigsäure und brenzliche Oele durch Destillation bei höherer Temperatur; aber es ist noch nie geglückt, aus den unorganischen Elementen weder Aepfelsäure noch Essigsäure zu erzeugen, weder dadurch, dass man ihre Elemente, ein jedes im isolirten Zustande zusammen zu bringen versucht, noch dadurch, dass man binäre Verbindungen der Elemente zu ihrer Erzeugung einander darbietet. Die Bedingungen, welche zur Hervorbringung des Oxydes von einem zusammengesetzten Radikale erforderlich sind, und welche ihm jenen eigenthümlichen, bestimmten elektrochemischen, von demjenigen so verschiedenen Charakter geben, wie er aus dessen Grundstoffen folgen sollte, sind demnach eben so völlig unbekannt, wie die Wirkungsart der lebenden Organe.

Indessen können wir aus völlig unorganischen Stoffen einige wenige Materien hervorbringen, worin die Elemente nach Art der organischen Natur mit einander vereinigt sind, aber diese stehen gerade auf der äussersten Grenze zwischen organischer und unorganischer Zusammensetzung. Sie sind: *a*) eine zusammenziehende Materie, welche durch Behandlung von Holzkohlenpulver mit Salpetersäure erhalten und nach ihrem Entdecker Hatchet's künstlicher Gerbestoff genannt wird, weil sie die Leimauflösung fällt; aber diese Materie hat nichts anderes mit gewöhnlichem Gerbestoff gemeinschaftlich, als den Geschmack und diese Fällung. Ich werde später noch einmal darauf zurückkommen. *b*) Wenn Roheisen in Königswasser oder Salpetersäure aufgelöst, und das Eisenoxyd, nach seiner Ausfällung mit Ammoniak, mit Wasser ausgekocht wird, so färbt sich dieses Wasser gelb,

und hinterlässt nach dem Abdampfen eine Materie, ganz ähnlich derjenigen, welche man durch Auskochung der Dammerde erhält, und welche das letzte Stadium organischer Zusammensetzungsart ist, welche Thier- und Pflanzenstoffe durchgehen, ehe sie sich völlig in binäre Verbindungen auflösen. Ein Theil derselben schweraufl öslichen Materie bleibt in Gestalt eines schwarzen Pulvers in der Säure unaufgelöst, welches beim Kochen mit Wasser dieses gelb, und welches kaustisches Kali schwarz färbt. *c)* Werden Wasserdämpfe über glühendes Kohlenpulver hin- und hergeleitet, oder wird ein Gemenge von 10 Th. Kohlenwasserstoffgas im Maximum, 20 Theile von demselben Gase im Minimum und 1 Theil Kohlensäuregas durch eine gelinde glühende Porzellanröhre geleitet, so entsteht ein eigenthümlicher, weisser, talgartiger, flüchtiger Körper, der zuerst von Bérard bemerkt worden ist. Er hat einen eigenen brenzlichen Geruch, krystallinisches Gefüge, und erfordert, um sich zu entzünden und zu brennen, auch in Sauerstoffgas eine bedeutend höhere Temperatur, als die ist, wobei er sich verflüchtigt. *d)* Wenn man, wie schon im IV. B. pag. 221 angegeben wurde, wasserhaltige Cyansäure mit Ammoniak vereinigt, so entsteht daraus Harnstoff, oder derselbe organische Körper, welcher bei der Harnabsonderung der Thiere erzeugt wird.

Wenn wir aber auch in Zukunft mehrere solcher Produkte aus rein unorganischen Materien und von einer mit den organischen Produkten analogen Zusammensetzung entdecken sollten, so ist doch diese unvollständige Nachahmung immer zu unbedeutend, als dass wir jemals hoffen dürften, organische Stoffe künstlich hervorzubringen, und, wie es in den meisten Fällen in der unorganischen Natur gelingt, die Analyse durch die Synthese zu bestätigen.

Alles, was also unsere Forschungen in diesem geheimnissvollen Theile der Chemie ausrichten können, ist, die chemischen Veränderungen zu beobachten, welche von den lebenden Körpern in den Elementen, worin sie sich befinden, d. h. auf die chemischen Reagentien, von welchen sie umgeben sind, hervorgebracht werden, die Erscheinungen, welche den Lebensprozess begleiten, so weit es uns möglich ist, zu verfolgen, dann die organischen Produkte von einander zu trennen, ihre Eigenschaften zu studiren und ihre Zusammen-

setzung zu bestimmen. Aber alles dies ist sehr schwer, die Chemie erhebt sich hier auf einen höheren Werth, wenn ich mich dieses Gleichnisses für mathematische Gegenstände bedienen darf, und auch das schärfste Auge ist beständigen Irrthümern ausgesetzt, während die Entdeckung des Wahren oft eben so sehr vom Zufall, als von geistvoller Berechnung abhängt.

Von der Elementar-Analyse organischer Verbindungen.

Die erste Schwierigkeit, auf die wir bei Behandlung organischer Materien stossen, ist die Unmöglichkeit, zu unterscheiden, ob das, was man untersuchen will, eine Verbindung, oder sogar nur ein blosses Gemenge aus zwei organischen Stoffen, oder ob es wirklich ein vollkommen isolirter Körper ist. Sehr oft ist es der Fall, dass zwei mit einander verbundene organische Materien sich einander in ihre Verbindungen mit unorganischen Körpern begleiten, und wenn sie bei keinem von unseren Versuchen getrennt werden, so werden wir dadurch irre geführt und halten das Untersuchte für unvermischt. Auf diese Art sind wir immer sehr unsicher, ob das was wir für einen einzigen Stoff halten, wirklich ein solcher ist; und überdem ist es in vielen Fällen absolut unmöglich, einen solchen rein und frei, selbst von solchen fremden Materien zu erhalten, deren Gegenwart uns bekannt ist. Ueberall in der organischen Natur sind die Schwierigkeiten zu trennen grösser, und die Wege dafür weniger zahlreich, als in der unorganischen, so dass dieser Theil der Chemie als noch gänzlich in seiner Kindheit sich befindend betrachtet werden kann.

Die Analyse der organischen Substanzen ist an sich nicht schwierig, allein diese Analysen sind durchaus zwecklos, wenn man theils nicht absolut sicher ist, nicht zwei oder mehrere statt eines Stoffes zu analysiren, und theils, wenn man nicht die Sättigungscapacität des zu untersuchenden Körpers bestimmen kann.

Der Endzweck dieser Analysen ist, nicht allein zu bestimmen, welche unorganische Elemente der organische Stoff enthält, sondern auch, welches die Anzahl ihrer Atome ist.

Das erstere kann nicht mit Sicherheit geschehen, wenn nicht ein Weg zur Bestimmung des letzteren gegeben ist, weil, wenn die Anzahl von einfachen Atomen gross ist, die mehr oder weniger bedeutenden Abweichungen von dem richtigen Verhältnisse, die in allen und auch den besten von unseren Versuchen vorkommen, oft grösser werden, als das Gewicht von einem oder einigen Atomen eines der Elemente, besonders des Wasserstoffs, und weil jedes Resultat so beschaffen ist, dass, wie unrichtig es auch sein mag, es gleichwohl eine gewisse relative Anzahl von den gefundenen Atomen der Elemente geben kann, welche ihm entspricht. Aber als Beweis für die Richtigkeit der berechneten Atomenzahl würde man nichts anderes als die vorausgesetzte vollkommene Richtigkeit des Versuches haben, welche für sich selbst unmöglich ist. Die geringste Verschiedenheit im Resultate giebt eine andere *Anzahl* von Atomen, ohne eine Möglichkeit, zu bestimmen, welches von den von einander abweichenden Resultaten das richtigere sei.

Die einzige Methode, welche uns bei der Bestimmung der Anzahl von einfachen Atomen als Führer dienen kann, besteht darin, mit Genauigkeit die Sättigungscapacität des organischen Stoffes auszumitteln, indem diese immer auf der Anzahl seiner einfachen Atome beruht. Ich erwähnte, dass uns die Erfahrung, soweit sie bis jetzt reicht, gelehrt hat, dass die Oxyde zusammengesetzter Radikale dieselben Gesetze wie die Oxyde der einfachen befolgen, dass nämlich bei ihrer Vereinigung mit anderen oxydirten Körpern, dies auf eine solche Weise geschieht, dass der Sauerstoff des einen ein Multiplum mit einer ganzen Zahl vom Sauerstoff des anderen ist, d. h. 1, 2, 3, 4, etc. Mal so viel Atome Sauerstoff als der andere enthält. Verbindet sich dann der organische Stoff mit einem binären Oxyd, dessen Anzahl von Sauerstoffatomen bekannt ist, so kann man, wenn die Sauerstoffmenge in dem organischen Körper bekannt wird, bestimmen, wie viel Atome diess in der Quantität von organischem Körper ausmacht, welche zur Sättigung von einem Atom des binären Oxydes nöthig ist, und zwar nach ganz denselben Gründen, nach welchen wir diese Berechnungen bei unorganischen Verbindungen machen. Ich will dies durch ein Beispiel erläutern. Man hat gefunden, dass die

Sättigungscapacität der Essigsäure 15,550 ist, d. h, dass die Basis, wovon 100 Th. Essigsäure gesättigt werden, jene Quantität Sauerstoff enthält. Bei der Analyse fand man in 100 Th. Essigsäure 46,64 Sauerstoff, 47,54 Kohlenstoff, und 5,82 Wasserstoff. Nun muss der Sauerstoff, zufolge des erwähnten Gesetzes, ein Multiplum mit einer ganzen Zahl von 15,55 sein; und wir finden, dass $15,55 \times 3 = 46,64$ ist. Daraus sehen wir nun, dass die Essigsäure auf jedes Atom Sauerstoff in der Basis, wovon sie gesättigt wird, 3 Atome Sauerstoff enthält; wenn aber die Quantität des Sauerstoffs 3 Atomen entspricht, so müssen die gefundenen Quantitäten der anderen Stoffe irgend einer Anzahl von ganzen Atomen entsprechen d. i. wenn die Menge des Sauerstoffs in der Essigsäure zu 300 (dem Gewichte von 3 Atomen Sauerstoff) genommen wird, und darnach die gefundenen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff durch eine einfache *Regula de tri* proportional berechnet werden, so müssen sie sich mit dem Atomgewichte eines jeden fast gerade aufdividiren lassen, was in diesem Falle eintrifft, so dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs gerade 4 Mal aufgeht im gefundenen Gewicht vom Kohlenstoff, und das des Wasserstoffs 6 Mal, woraus dann folgt, dass jedes Atom Essigsäure aus 3 Atomen Sauerstoff, 6 Atomen Wasserstoff und 4 Atomen Kohlenstoff besteht. So genau, wie in dem angeführten Beispiele, fallen wohl niemals die Versuche aus; wenn sie aber gut angestellt werden, so werden die Abweichungen nicht grösser, als gewöhnlich unsere Beobachtungsfehler zu sein pflegen.

Wenn man in solchen Fällen durch die Untersuchungen der Sättigungscapacität das Resultat auf die Weise unrichtig erhalten würde, dass die Anzahl der Sauerstoffatome eigentlich halb oder doppelt so gross sein sollte, so ist dies für die relative Menge der einfachen Atome gleichgültig, und lässt sich auf jeden Fall näher bestimmen, wenn man mehrere Verbindungsstufen zwischen dem binären und dem organischen Oxyde untersucht, wenn solche vorhanden sind. Untersucht man z. B. die Verbindungen der Essigsäure mit dem Bleioxyd, so findet man, dass in ihren beiden basischen Salzen die Quantitäten des Bleioxyds 3 und 6 Mal so gross sind, als in dem neutralen Salze; ein bestimmter Beweis,

dass die Essigsäure 3 oder 6 Atome Sauerstoff enthalten muss, und nicht 2 oder 4 enthalten kann.

Die Untersuchung der Zusammensetzung der organischen Oxyde macht einen sehr wichtigen Theil der Chemie aus, von dem künftig die Entwickelung der Natur mehrerer organischer Prozesse abhängen wird, und wenn man sie vornimmt, so muss man, um zu vollkommen sicheren Resultaten zu gelangen, alles beobachten, was der Standpunkt der Wissenschaft dabei gestattet. Ich werde deshalb in der Kürze anführen, was dabei zu beachten ist.

1. Der zu analysirende Körper muss von allen anderen brennbaren Körpern getrennt werden. Dies ist, wie ich schon anführte, sehr schwer; es können dafür keine bestimmten Regeln gegeben werden, und es beruht durchaus auf dem eigenen individuellen Vermögen die Wege aufzufinden, um die Reinheit des Körpers zu prüfen und ihn von fremden Stoffen zu trennen. Viele für eigenthümliche und besondere Stoffe gehaltene Körper möchten wohl Verbindungen aus zweien oder mehreren sein, welche uns der Zufall zu trennen noch nicht gelehrt hat. Diese, die erste Bedingung, wenn eine Analyse ein richtiges und anwendbares Resultat geben soll, ist daher so schwer zu erfüllen, dass man bei der Unsicherheit desshalb gern eine Reihe von Untersuchungen vermeidet, deren Resultat mit der Zeit unrichtig befunden werden würde. Man kann denjenigen, welche sich mit dieser Art von Analysen zu beschäftigen beabsichtigen, nicht genug die Nothwendigkeit der Beobachtung dieser ersten Bedingung einschärfen. Keine der Scheidungsmethoden, welche die unorganische Chemie darbietet, wie z. B. Destillation, Behandlung mit verschiedenen Auflösungsmitteln, mit Wasser, Alkohol, Aether, Verbindung mit Basen aus allen Klassen, darf unversucht bleiben, um ausfindig zu machen, ob die zu untersuchende Materie ein einfaches organisches Oxyd oder eine Verbindung von zweien oder mehreren sei. Um zu entdecken, ob ein Körper, den man untersuchen will, andere Körper eingemischt enthalte, schreibt Chevreul vor, ein gewisses Gewicht eines Körpers mehrere Mal nach einander mit kleineren Quantitäten von demselben Auflösungsmittel zu behandeln und diese für sich zu nehmen, womit man fortfährt, bis Alles aufgelöst

ist. Ist dann der Körper unvermischt, so enthält immer dieselbe Menge des Auflösungsmittels eine gleiche Menge vom Aufgelösten; ist er aber vermischt, so soll es in den meisten Fällen eintreffen, dass die ersten und letzten Portionen nicht allein ungleiche Quantitäten vom aufgelösten Stoffe enthalten, sondern dass auch der Rückstand nach ihrer Abdampfung durch seine ungleichen Charaktere die Natur der der Substanz beigemischten Materien zu erkennen giebt. Nach der Entfernung aller organischen Oxyde, hat man gewöhnlich noch ein unorganisches übrig, dessen Gegenwart, auch in geringer Menge, durchaus das Resultat der Analyse verwirrt. Dieses ist das Wasser, dessen Bestandtheile man mit denen des organischen Oxydes vermischt erhält. Dieses Wasser ist darin entweder in chemischer Verbindung und in einem bestimmten Verhältnisse enthalten, oder es ist nur hygroscopisch zurückgehalten, theils in Folge der Eigenschaft des Körpers, zu zerfliessen, theils in Folge des allgemeinen Vermögens poröser Körper, Wassergas aus der Luft zu condensiren, mechanisch in seine Zwischenräume condensirt.

Wenn das Wasser in bestimmter Proportion in dem zu untersuchenden Körper enthalten ist, so wird zwar das Resultat der Analyse unrichtig, es kann aber dann berechnet und die relative Anzahl der Atome gefunden werden. Entdeckt und bestimmt man nachher den Wassergehalt so ist das Resultat der Analyse brauchbar, und giebt, nach Abzug des Wassers, die Zusammensetzung des organischen Oxydes.

Ist aber das Wasser nur hygroscopisch, so wird das analytische Resultat absolut unbrauchbar und der Versuch ohne alle Anwendbarkeit. Um alles hygroscopische Wasser zu entfernen, bedient man sich entweder blos der Wärme, indem man die zu untersuchende feingeriebene Substanz in einem offnen Gefässe bei einer so hohen Temperatur trocknet, als sie, ohne zersetzt zu werden, vertragen kann; oder, was vorzuziehen ist, indem man sie bei + 100° in einem vollkommen trocknen Luftstrom trocknet; oder endlich, indem man mit der Anwendung der Wärme zugleich die Wirkung des luftleeren Raums verbindet. Die nähere Beschreibung dieser Operationen findet man im letzten Bande bei den Artikeln *Wasserbad* und *Trocknen*.

Sehr

Sehr viele Stoffe, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten, verlieren es auf diese Art, zumal, wenn das organische Oxyd noch mit einem anderen binären Oxyde als Wasser verbunden ist. Andere dagegen können nicht von ihrem Wasser, weder in der Wärme, noch in dem Vacuum geschieden werden, wie z. B. Weinsäure, zweifach weinsaures Kali u. a. m., aus welchen es jedoch durch Zufügung anderer Oxyde entfernt werden kann.

2. *Man muss die Sättigungscapacität des organischen Oxydes mit der höchsten möglichen Genauigkeit bestimmen.* Ist die Sättigungscapacität gross, so hat ein kleiner Fehler im Resultate weniger zu bedeuten, als wenn sie klein ist; und je geringer sie ist, um so nothwendiger ist es, dass die gefundene Zahl correct werde, weil, wenn ein organisches Oxyd eine grosse Anzahl von Atomen enthält und seine Sättigungscapacität ein Submultiplum seines Sauerstoffgehaltes mit einer grösseren Zahl, z. B. 6, 8, 10 und darüber ist, so wird der Fehler in der Bestimmung der Sättigungscapacität auch eben so viel Mal bei der Berechnung der Analyse multiplicirt. Wäre z. B. die Sättigungscapacität 2 und der Sauerstoffgehalt 10 Mal so gross, der Versuch aber hätte gegeben 2,1 statt 2, so würde das davon berechnete Resultat um 1 Procent unrichtig werden.

Bei Bestimmung der Sättigungscapacität wählt man diejenige Verbindung mit einem binären Oxyde, die sich am leichtesten analysiren lässt, und man sucht dabei, wo möglich, mehrere Verbindungen in ungleichen Sättigungsgraden hervorzubringen, theils weil die Analysen derselben sich einander corrigiren, und theils weil man in dem Grade das Resultat sicherer erwarten muss, als eine grössere Quantität vom unorganischen Oxyde mit dem organischen verbunden werden kann.

Ich habe im Allgemeinen bei meinen Versuchen vorzugsweise das Bleioxyd gewählt, theils weil diese Basis, häufiger als andere, Verbindungen mit Ueberschuss an Base eingeht, und theils weil sich ihre Verbindungen leichter analysiren lassen. Aber bei Anwendung desselben muss man sich genau erinnern, dass die Verbindungen auf eine solche Weise hervorgebracht sein müssen, dass sie sich auf einer bestimmten Sättigungsstufe befinden, nicht Gemenge von mehreren sind, und nicht mechanisch eingemengtes Bleioxyd

enthalten. Durch Digestion mit geschlämmtem Bleioxyd können sie selten ohne freies Bleioxyd erhalten werden. Bedient man sich dagegen der Bleisalze zu ihrer Ausfällung aus Auflösungen, so hat man sich zu erinnern, dass wenn das zum Niederschlagen dienende Bleisalz im Ueberschuss vorhanden ist, davon immer eine kleine Portion mit gefällt wird. Tropft man z. B. eine Auflösung von oxalsaurem Kali in die Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd, so enthält immer das niederfallende oxalsaure Bleioxyd eine kleine Portion essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, deren Bestandtheile sich bei der Verbrennung des oxalsauren Bleioxyds in die der Oxalsäure einmengen und zu einem fehlerhaften Resultate Anlass geben. Wird dagegen das Bleisalz in kleinen Antheilen zu dem oxalsauren Kali gemischt, so dass immer letzteres in der Auflösung im Ueberschuss bleibt, so findet dieser Umstand nicht in bemerkbarem Grade statt. Ferner muss man sich erinnern, dass man, bei Anwendung des essigsauren Bleioxyds zu Fällungen, genau nachsehe, dass die Auflösung nicht mehr als eine einzige der drei in Wasser auflöslichen Verbindungen, welche die Essigsäure mit dem Bleioxyd bildet, enthalte, weil die geringste Einmengung von einer der beiden anderen, eine gemischte Verbindung hervorbringt, deren Analyse zu beständig falschen Resultaten führt. Ich habe mich deshalb des salpetersauren Bleioxyds öfters als des essigsauren bedient. Basische Verbindungen können auf zwei Arten hervorgebracht werden, nämlich entweder durch Behandlung mit basischen salpetersauren oder essigsauren Salzen, oder durch Behandlung der neutralen Verbindung mit Ammoniak, welches gewöhnlich eine bestimmte Proportion des organischen Oxydes auszieht und eine Verbindung mit Bleioxyd im Ueberschuss unaufgelöst zurücklässt.

Das Silberoxyd gibt ebenfalls Verbindungen, die sich vorzüglich gut zu Analysen eignen, weil sie noch leichter als selbst die Bleisalze alles gebundene Wasser fahren lassen, indem die letzteren bisweilen ein Atom Wasser zurückhalten bei einer Temperatur, die bedeutend + 100° übersteigt. Dagegen führen die Silbersalze die Schwierigkeit mit sich, dass sie, wenn man sie in einem offenen Gefässe durch Verbrennung analysiren will, zuweilen augenblicklich abbren-

nen, wobei Theilchen von dem reducirten Silber umhergeworfen werden. Diesem kann jedoch vorgebeugt werden, wenn das Salz nach dem Wägen mit destillirten Terpentinöl befeuchtet, und dieses dann angezündet wird. Die Masse verbrennt dann ruhig bis zu Ende, und hinterlässt reducirtes Silber, welches gewogen und als Silberoxyd berechnet wird.

Man legt die trockne Verbindung auf eine dünne und gewogene Schale von Glas, wiegt sie alsdann schnell und erhitzt nun die Schale über einer Spirituslampe, so dass sich die Masse in einem einzigen Punkt am Rand entzündet; in den meisten Fällen kann man dann die Lampe wegnehmen und die Verbindung fährt von selbst zu brennen fort. Zuletzt unterstützt man die Verbrennung durch die Lampenflamme, und um der Luft zu der verbrennenden Masse, die von allen Seiten von dem aufsteigenden heissen Luftstrom umgeben ist, Zutritt zu verschaffen, hält man einen Streifen eines Metallbleches an den Rand der Schale; die kalte Luft strömt dann über diesen Streifen und die Verbrennung geht vor sich. Man muss bei der Verbrennung eine zu starke Hitze vermeiden, weil man sonst oft Bleikugeln mit Ausstossung von Bleirauch hervorkommen sieht, wobei ein Theil vom Blei verfliegt. Nach beendigter Verbrennung wird die Schale mit ihrem Inhalt gewogen. Hierdurch erfährt man, was von der Bleiverbindung übrig geblieben ist. Aber dieser Rückstand ist zum Theil reducirtes Blei, dessen Sauerstoff bei der Verbrennung verloren ging; um diesen zuzulegen, wird die gewogene Masse mit destillirtem Essig behandelt, welcher das Bleioxyd auflöst und das Blei zurücklässt, das man zuerst mit etwas warmem Wasser und zuletzt mit etwas Alkohol abwäscht, trocknet und in der Schale wiegt. Man berechnet dann das Quantum Sauerstoff, welches zur Umwandlung dieses Bleies zu Oxyd erforderlich ist, und fügt diese Quantität zum Gewichte des Rückstandes, wodurch man die Quantität des Bleioxyds in der zur Analyse angewandten Verbindung erhält, und woraus man die Sättigungscapacität berechnen kann. Es versteht sich von selbst, dass man sich nicht auf einen einzigen Versuch verlassen darf; man muss nicht allein den Verbrennungs-Versuch wiederholen, sondern man muss auch die Bereitung der Verbindung noch einmal vornehmen, da-

mit man sich überzeuge, dass man sie jedesmal auf derselben Sättigungstsufe erhalte, und nicht ein zufälliges Gemenge von mehreren Verbindungsgraden erhalten habe; und erst dann, wenn man immer dasselbe Resultat mit höchst unbedeutenden Abweichungen, (z. B. nur in 10,000 Theilen) erhält, kann man hoffen, dass die Versuche einigermassen zuverlässig seien.

3. Man muss das organische Oxyd auf eine solche Weise verbrennen, dass der Kohlenstoff in Kohlensäure, der Wasserstoff in Wasser umgewandelt, und der Stickstoff, wenn er darin enthalten ist, in Gestalt von Stickgas ausgeschieden werde, ohne dass er sich oxydirt.

Es giebt hierzu mehrere Wege. Lavoisier verbrannte die organische Materie in mit Sauerstoffgas gefüllten Glocken, in welchen er sie mit dem Brennglase oder auf sonst eine Art anzündete. Abildgaard destillirte sie mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, und ich versuchte, schon lange vorher, ehe man den für uns jetzt erreichbaren Grad von Genauigkeit in den Resultaten hoffen konnte, die Salze verschiedener Pflanzensäuren theils mit braunem Bleisuperoxyd, und theils mit Mennige zu destilliren; aber keine von diesen Versuchen gaben je mehr als entfernte Annäherungen zu dem richtigen Verhältnisse. Die ersten, recht geglückten Versuche wurden von Thénard und Gay-Lussac angestellt.

Sie verfuhren auf folgende Weise: der zu analysirende Stoff wurde bei $+100^{\circ}$ wohl getrocknet, gewogen und genau mit einer ebenfalls abgewogenen Menge chlorsauren Kali's, in einem so grossen Ueberschuss, vermischt, dass kein Theil des organischen Oxydes unverbrannt bleiben konnte. Vor Anwendung des geschmolzenen chlorsauren Kali's wurde bestimmt, wie viel Sauerstoffgas es gab. Die wohl zerriebene und vermischte Masse wurde mit Wasser zu einem steifen Teige gemacht, der durch einen kleinen Metallcylinder, von dem Durchmesser einer schmalen Feder, gepresst wurde, wodurch er die Gestalt cylindrischer Stangen bekam, die dann mit einem Messer in kleinere Theile zertheilt wurden, und diese wurden endlich zwischen den Fingern zu kleinen Kugeln gedreht, ungefähr so, wie man Pillen macht. Diese Kugeln wurden wieder bei $+100^{\circ}$ getrocknet, und, wenn sie

dann bei fortgesetztem Trocknen nichts mehr an Gewicht verloren, zu dem Versuche angewendet.

Zur Verbrennung dieser Kugeln bedienten sie sich eines von ihnen erfundenen Apparates, der in einem unten verschlossenen Cylinder oder einer Röhre von Glas bestand, welche oben mit einem eigenen messingenen Hahn versehen war, wodurch jedesmal nur eine Kugel eingebracht werden konnte, und ohne dass der innere Raum des Cylinders mit der Luft in Communication kam. Neben diesem Hahn befand sich eine Ableitungsröhre für das bei der Verbrennung sich bildende Gas. Der Boden des Cylinders wurde zwischen Kohlen erhitzt, so dass die darauf fallenden Kugeln sogleich entzündet wurden.

Sie fingen damit an, einige Dutzend der getrockneten Kugeln, eine nach der anderen, hineinzulassen, welche nicht gewogen wurden, weil sie damit bezweckten, den Apparat, vor dem Anfange des Versuches, mit demselben Gase zu erfüllen, welches nach Beendigung des Versuches darin zurückbleiben würde, um auf diese Art die Einmengung der atmosphärischen Luft unter die Verbrennungsprodukte zu verhindern, und um nicht nöthig zu haben, für das, was nach beendigtem Versuche in der Röhre zurückbleibt, einen unsicheren Abzug vorzunehmen. Darauf wurde eine gewogene Portion von trocknen Kugeln abgebrannt, welche 0,5 bis 0,6 Gramm organischen Stoffes enthielten, und das sich entwickelnde Gas wurde über Quecksilber in Glasgefässen aufgefangen, worin es mit Genauigkeit gemessen werden konnte.

Nachdem das Volumen des Gases gemessen war, wurde es hinsichtlich seiner Natur untersucht. Hierzu wurde nicht die ganze Portion, sondern nur kleine Mengen davon in graduirten Röhren angewendet. Die erste Probe ging darauf hinaus, zu erfahren, ob die Bestandtheile des organischen Stoffes vollständig oxydirt worden waren, und ob nicht in dem Gase eine Portion Kohlenoxydgas enthalten war; dieses geschah so, dass 100 Volumtheile vom erhaltenen Gase mit 20 Th. Wasserstoffgas vermischt und durch den elektrischen Funken verbrannt wurden. Verschwanden dann von diesen 120 Theilen mehr als 30, so wurde dadurch erwiesen, dass das Gas unverbrannte Theile enthielt, und das Resultat des

Versuchs war nicht zuverlässig; war aber der Verlust im Volum 30 oder höchst nahe 30 Theile, so war die organische Substanz vollständig verbrannt. Sie nahmen dann, nachdem dies ausgemacht war, eine andere Portion vom Gase in eine graduirte Röhre, und liessen über Quecksilber etwas starke Lauge von kaustischem Kali hinzu, welche das Kohlensäuregas absorbirte, worauf die Menge des zurückbleibenden Gases gemessen wurde. Auf diese Weise fanden sie das relative Volumen des Kohlensäuregases und Sauerstoffgases, und da die Grösse des ganzen Gasvolums bekannt war, so wurde dieses in Gewicht verwandelt. Was das Kohlensäuregas und Sauerstoffgas zusammen weniger wogen, als das Gewicht des organischen Oxydes, zu dem Gewichte des aus dem Salze entwickelten Sauerstoffs gelegt, betrug, wurde für Wasser genommen, dessen Wasserstoffgehalt daraus berechnet wurde, und anzeigte, wie viel Sauerstoff das organische Oxyd enthielt. Der Kohlenstoff wurde nach dem Gewichte der Kohlensäure bestimmt. Wurde dann das Gewicht des erhaltenen Sauerstoffgases zu dem Gewichte des Sauerstoffs im Kohlensäuregase und zu dem Gewichte des Sauerstoffs im Wasser gelegt, so wurde die Sauerstoffmenge erhalten, welche das Salz und das organische Oxyd zusammen enthielten. Aber der Sauerstoff im chlorsauren Kali war zuvor durch Versuche gefunden, und wurde nun von dieser Quantität abgezogen; was übrig blieb war der Sauerstoffgehalt in der analysirten Substanz. Wurde eine Verbindung analysirt, die eine solche Basis enthielt, welche Kohlensäure zurückhalten kann, wie z. B. Baryterde oder Kalkerde, so wurde die von der Base zurückgehaltene Kohlensäure mit in Rechnung gebracht.

Diese analytische Methode, welche sich auf eine heftige und augenblickliche Verbrennung gründet, ist von Thénard und Gay-Lussac zur Untersuchung der Zusammensetzung von 19 organischen Stoffen angewendet worden, nämlich von 15 Pflanzenstoffen: Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Schleimsäure, Zucker, Milchzucker, Gummi, Stärke, Eichenholz, Buchenholz, Baumöl, Wachs, Copal und Terpentinharz; und von 4 thierischen Stoffen: Faserstoff, Eiweiss, Käse und Leim; und aus den nachher nach einer andern Methode mit einigen von diesen Substanzen angestell-

ten Analysen hat man gefunden, dass jene analytische Methode richtige Resultate gebe, wenn sie mit Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmassregeln angewendet wird.

Die Uebelstände, denen sie unterworfen ist, bestehen ausser der Schwierigkeit, einen absolut luftdichten Hahn zu bekommen, erstlich darin, dass selbst ein grosser Ueberschuss von chlorsaurem Kali nicht jeden Theil des organischen Körpers verbrennt, weil das Entzündete noch unzureichend erhitzte Theile auf kältere Stellen der Röhre wirft. Thénard und Gay-Lussac schreiben daher vor, die Glassröhre so heiss zu halten, wie es, ohne Erweichung und Ausblasung derselben durch die Gasentwickelung, möglich ist. Ferner muss der Wassergehalt aus dem Verluste berechnet werden, und folglich fallen alle Fehler, die bei Ausführung des Versuches vorkommen können, auf den Wasserstoff; aber der Wasserstoff ist derjenige von den Bestandtheilen des organischen Körpers, welcher in der geringsten Menge in seine Zusammensetzung eingeht, sein Atom ist, im Vergleich mit dem der anderen, so leicht, dass ein sehr geringer Fehler leicht ein oder einige Atome Wasserstoff zu viel oder zu wenig giebt. Es ist daher für jede Analyse organischer Oxyde von der äussersten Wichtigkeit, mit vollkommner Genauigkeit die Menge des durch die Verbrennung sich bildenden Wassers bestimmen zu können, weil ohne diesen Umstand keine sichere Berechnung der relativen Atome der Elemente möglich ist.

Ich habe mich einer anderen Vorrichtung bedient, bei der ich hauptsächlich beabsichtigte: 1) eine langsame und vollkommene Verbrennung der organischen Substanz, und 2) eine sichere Bestimmung des Gewichts von dem durch die Verbrennung erhaltenen Wasser.

Diesen Endzweck erreicht man, wenn das organische Oxyd allein, oder mit einer Base, besonders Bleioxyd, verbunden, in wohl getrocknetem Zustande sehr genau mit dem oxydirenden Körper vermischt, und in eine lange, an dem einen Ende verschlossene Röhre gelegt wird. Diese Röhre wird dann nach und nach, von dem offenen Ende an gegen das verschlossene zu, erhitzt. Bei meinen ersten Versuchen wandte ich chlorsaures Kali als oxydirenden Körper an, und sie wurden so bewerkstelligt, dass der zur Untersuchung

bestimmte Körper sehr genau in einer bis zu + 100° oder darüber erhitzten Reibschale mit 5 bis 6 Th. trocknem chlorsauren Kali, und hierauf mit dem 10 bis 12fachen, vom Gewichte des Gemenges, kurz zuvor geschmolzenen Kochsalzes vermischt wurde. Diese Mengung muss sehr gut gemacht werden, und die Reibschale während des Mengens beständig sehr heiss sein. Man hat darauf zu sehen, dass man keine schwitzende Hände habe, und dass nicht die ausgeathmete feuchte Luft auf die Masse komme, wodurch sie leicht hygroscopische Feuchtigkeit anziehen könnte. Sie wird nun in die zur Bewerkstelligung der Verbrennung bestimmte Röhre gebracht. Was zuletzt in der Reibschale bleibt, wird mit Hülfe von gröberem Kochsalzpulver, womit es vermengt und in die Röhre gebracht wird, herausgenommen.

Diese Röhre, Fig. 1., hat ½ Zoll inneren Durchmesser, und ist an dem einen Ende zugeschmolzen. Auf den Boden derselben legt man ein Gemenge von Kochsalz und etwas chlorsaurem Kali, frei von Zusatz von dem zu analysirenden Körper. Darüber legt man die zusammengeriebene Masse, deren letztes Viertel mit mehr Kochsalz vermischt wird, um im Anfange die Heftigkeit der Operation mäsigen zu können, und zu oberst legt man etwas Kochsalz, das mit ein wenig chlorsaurem Kali vermengt ist. Dadurch, dass man sowohl vor, als hinter die brennbare Masse chlorsaures Kali legt, wird bezweckt, dass die Operation mit Sauerstoffgasentwickelung anfängt und endigt, so dass, wenn die Hitze auf den brennbaren Körper zu wirken anfängt, er schon in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas liegt; und ist die Verbrennung beendigt, so würden Kohlensäuregas und Wassergas in der Verbrennungsröhre, der Vorlage und der Leitungsröhre zurückbleiben, wenn es nicht durch das sich zuletzt entwickelnde reine Sauerstoffgas ausgetrieben werden würde. Nachdem die Masse in die Röhre gebracht ist, wird diese vor der Lampe ausgezogen, so dass sie die Gestalt von Fig. 2. erhält.

Die Röhre muss dabei so lang sein, dass man sie beim Ausziehen am offenen Ende halten kann, um das Eindringen von Wasserdämpfen durch die zu grosse Nähe der Flamme an der Mündung vermeiden zu können. Das ausgezogene

Ende der Röhre wird in ein kleines, vor der Lampe ausgeblasenes Gefäss geführt, das die Gestalt von Fig. 3. hat, und so klein wie möglich sein muss. Die Verbindung macht man mittelst elastischer Röhren von Cautschuk (auf die, bei diesem Artikel im letzten Bande angeführte Weise). Dieses Gefäss hat zum Endzweck, das bei der Verbrennung sich bildende Wasser aufzusammeln; und damit nichts davon durch die Gase weggeführt werde, leitet man diese aus der kleinen Vorlage durch eine Röhre, welche mit Chlorcalcium gefüllt ist, das nach dem Schmelzen zu gröblichem Pulver gestossen, und wovon nachher aller feinere Staub abgesiebt worden ist. Um das Herausfallen des Kalksalzes zu verhindern, sind die Mündungen der Röhre mit Korken verschlossen, durch welche kleinere Röhren gehen, deren inwendige Mündung mit Cambrick überzogen ist. Das eine Ende dieser Röhre ist mittelst einer biegsamen Röhre an die Vorlage, und das andere Ende an eine feine, so gebogene Leitungsröhre befestigt, dass sie das Gas in einen Quecksilber-Apparat leitet, wie es Fig. 4. zeigt.

Der Druck des Quecksilbers im Apparate auf die sich entwickelnden Gase bewirkt, dass sich das Glas der Verbrennungsröhre, wenn es durch die Hitze erweicht ist, ausdehnt, und bisweilen entsteht ein Loch darin. Um diesem vorzubeugen, wird die Röhre sehr dicht mit dünnem Eisenblech umgeben, und mit einem Eisendraht umwunden. Die auf diese Weise vorgerichtete Röhre wird in einem länglichen Ofen erhitzt, welcher zu diesem Behuf aus Mauersteinen aufgestellt sein kann. Man fängt mit dem Erhitzen am vorderen Ende an, und schützt die hinteren Theile durch einen beweglichen Schirm, a. Fig. 4., durch welchen die Röhre geht. Dieser Schirm wird, in dem Maase, als die Verbrennung fortgeht, allmählig nach hinten zu gerückt, während die vorderen Theile, wo die Verbrennug beendigt ist, beständig gelinde glühend erhalten werden.

Die Menge des Körpers, welcher verbrannt werden soll, darf nicht zu gross sein, wenn man alles dabei sich entwickelnde Gas will auffangen können; ein Drittel, höchstens ein halber Gramm kann hierzu genommen werden. Untersucht man Pflanzenstoffe, welche keinen Stickstoff enthalten, so braucht man blos die Menge des Wassers und des Kohlen-

säuregases zu bestimmen. Die des Wassers erhält man durch unmittelbare Wägung; da aber hierbei immer etwas in der ausgezogenen Spitze der Verbrennungsröhre sitzen bleibt, so wird diese durch einen Feilstrich (bei b. Fig. 5.) abgeschnitten und mit der Vorlage und der Röhre mit Chlorcalcium gewogen, worauf man sie herausnimmt, trocknet, wiegt, und ihr Gewicht von dem der Vorlage abzieht. Was dieses nun mehr beträgt, als vor Anfang des Versuches, ist gebildetes Wasser.

Die Menge des Gases kann entweder dem Gewichte nach, oder dem Volumen nach bestimmt werden. Im ersteren Falle sammelt man es in einer grösseren Glocke auf, die alles, während des Versuches sich entwickelnde Gas aufnehmen kann. In diese lässt man dann ein kleines Gefäss von Glas ein, welches Kalihydrat enthält, und dessen Oeffnung mit Handschuhleder zugebunden ist, Fig. 6. Das Gefäss wird vor dem Versuche mit dem darin enthaltenen Kalihydrat gewogen, indem man es mit einem Propfen verschlossen hat, den man nachher beim Zubinden mit dem Leder abnimmt; worauf man es in die Glocke lässt, um darin das Kohlensäuregas einzusaugen. Ich pflegte gewöhnlich an der unteren Seite dieses Gefässes ein Oehr mit einem daran befestigten feinen, geglühten Eisendraht zu haben, um dasselbe nach Belieben wieder aus der Glocke herausziehen zu können. Leinene oder seidene Fäden eignen sich hierzu nicht, weil sie wie umgekehrte Heber wirken, und Luft durch ihre Poren einlassen. Nachdem das Quecksilber in der Glocke zu steigen aufgehört hat, lässt man das Kaliglas noch 12 Stunden darin, worauf man es herausnimmt, mit dem vorher angewandten Propfen verschliesst, von anhängendem Quecksilber wohl reinigt, und wiegt. Was es nun mehr als vorher wiegt, ist vom Kali aufgenommene Kohlensäure. Soll aber das Gas dem Volumen nach bestimmt werden, so muss man sich zum Auffangen desselben schmaler, cylindrischer Gefässe bedienen, die um so besser hierzu sind, je geringer ihr Durchmesser ist. Dieselben müssen mit grosser Genauigkeit graduirt sein, und es muss eine solche Anzahl davon in Bereitschaft stehen, dass sie das sich entwickelnde Gas fassen können; dann bestimmt man die Barometerhöhe, den Thermomerstand im Zimmer, und richtet das Glas so, dass

das Quecksilber inwendig und auswendig gleich hoch steht. Darauf lässt man Stücke von Kalihydrat hinein, die an einem geglühten Eisendrahte befestigt sind, und von denen man das Kohlensäuregas aufsaugen lässt; dann zieht man das Kali heraus und misst das übrigbleibende Gas, nach den weiter unten zu gebenden Regeln. Das Verschwundene ist Kohlensäuregas, dessen Volum dann dem Gewichte nach berechnet wird. Bei dieser letzteren Methode sind mehr Quellen zu Fehlern, als bei der ersteren, weshalb ich immer diese vorgezogen habe, wenn die analysirte Substanz keinen Stickstoff enthielt.

Analysirt man einen mit Bleioxyd verbundenen Stoff, so zersetzt das übrigbleibende Bleioxyd eine kleine Quantität Kochsalz, und es bildet sich Natron; dieses Natron sättigt ¼ so viel Säure als das Bleioxyd. Es verbindet sich mit Kohlensäure vom Kohlenstoff der verbrannten Substanz, und diese Kohlensäure muss nach der Menge des Bleioxyds berechnet und der in Gasform erhaltenen zugelegt werden.

Bei dieser Operationsmethode hat man den Vortheil, mit grosser Sicherheit die Menge des Wasserstoffs bestimmen zu können, und wenn dabei ein Fehler begangen wird, so liegt er nur darin, dass die Materialien nicht vollkommen trocken waren, was der Fehler des Analytikers, und nicht der Methode ist.

Diejenigen, welche nach mir ähnliche Analysen anstellten, haben die von mir gebrauchte Methode gewählt, welche, wie wir eben sahen, in einer langsamen Verbrennung der Masse in langen Glasröhren besteht, die nach und nach von dem vorderen Ende nach dem hinteren zu erhitzt werden; sie legten aber nicht dasselbe Gewicht auf das Auffangen des Wassers wie ich, und sie wandten dabei Korke und Lutum, statt der von mir gebrauchten biegsamen Röhren, an, wodurch auch ein Theil Feuchtigkeit aus dem Lutum in den Apparat verdunstet, und das Resultat einen geringeren Grad von Zuverlässigkeit erlangt.

Chlorsaures Kali kann nicht mit Vortheil zur Untersuchung stickstoffhaltiger Substanzen angewendet werden, weil, wenn Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden ist, Salpetersäure gebildet wird, die Verbrennung aber unvollständig wird, wenn es nur in der zur Oxydation des Kohlenstoffs

und Wasserstoffs hinreichenden Menge vorhanden ist. Diesem Uebelstande hat Gay-Lussac durch Anwendung von schwarzem Kupferoxyd, als oxydirendem Körper, abgeholfen, dessen Vorzug zu dieser Art von Analysen, auch bei Abwesenheit des Stickstoffs, so gut durch die Erfahrung entschieden ist, dass man selten oder nie mehr in den Fall kommen wird, hierzu chlorsaures Kali anzuwenden. Viele Versuche wurden nachher damit angestellt von Bérard, Porret, Prout, Thomson, und auch ich hatte Gelegenheit, dasselbe mit vollkommnem Erfolge anzuwenden. Man braucht nur reines Kupferoxyd vor das Gemenge in die Röhre zu legen um bei dem Durchgange durch das glühende Oxyd vollständig Alles zu oxydiren, was etwa noch unvollkommen verbrannt sein könnte. Richtet man seinen Apparat nicht so vor, dass das gebildete Wasser gewogen werden kann, so berechnet man seine Quantität dadurch, dass man die Röhre vor und nach dem Glühen wiegt. Der Gewichtsverlust ist gleich dem Gewichte des verbrannten organischen Körpers, zusammengelegt mit dem vom Kupferoxyd aufgenommenen Sauerstoff. Berechnet man das Gewicht des erhaltenen Gases, so ist der Unterschied zwischen diesem und dem Verluste der Röhre Wasser. Indessen kann die Röhre, da zu diesem Versuche Glühhitze, und, wenn sie nicht ausgeblasen werden soll, Umgebung der Röhre mit einem Metallblech erforderlich ist, nach dem Glühen wohl schwerlich mit Genauigkeit gewogen werden; und würde man, um das Metallblech entbehren zu können, eine schwächere Hitze geben, so würde man in vielen Fällen nur eine unvollständige Verbrennung bewirken. Bischof hat vorgeschlagen, die Glasröhre mit einer Röhre von Platinblech zu umgeben, das durch die Hitze nicht oxydirt wird, und folglich die Wägung der geglühten Röhre nach beendigtem Versuche zulässt. Dies ist gewiss sehr zweckmäsig, wird aber kostbar, weil das Blech, sowohl durch das Reinigen von angeschmolzenem Glas, als durch das Auf- und Zusammenrollen bald verdorben wird. — Prout hat den Vorschlag gemacht, man solle, um den vom Kupfer aufgenommenen Sauerstoff zu bestimmen, den Rückstand in der Röhre mit Schwefelsäure behandeln, welche eine der Menge des Sauerstoffs entsprechende Quantität metallischen Kupfers unaufgelöst zurücklässt. Dies findet

aber nur dann Anwendung, wenn diese Analysen mit organischen Oxyden vorgenommen werden, die nicht an Bleioxyd, Baryterde oder Kalkerde gebunden sind. Endlich haben auch einige Chemiker vorgeschlagen, das Kupferoxyd der Verbrennungsröhre vor dem Versuch zu wiegen, und nachher das noch vorhandene durch Wasserstoffgas zu reduciren, um die von ihm abgegebene Sauerstoff-Quantität zu bestimmen; allein diese Methode ist nun verlassen, da man dadurch weniger sichere Resultate bekommt, als wenn man den Verlust bei dem Versuch als den Sauerstoffgehalt des analysirten Körpers nimmt.

Zu diesen Versuchen kann man das Kupferoxyd auf mehrfache Weise erhalten. Die am wenigsten kostbare ist, krystallisirten, reinen Kupfervitriol in Wasser aufzulösen und ihn mit kohlensaurem Kali zu fällen, wobei der Niederschlag mit Alkali im Ueberschuss gekocht werden muss, um alles basische schwefelsaure Salz, das anfangs niederfällt, zu zersetzen. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen, getrocknet und geglüht. — Kupferoxyd durch Glühen von dünn ausgewalztem Kupfer zu bereiten, indem man dasselbe nach mehrstündigem Glühen im Muffelofen herausnimmt und biegt, so dass das Oxyd abfällt, geht etwas langsam, ist aber gewiss, wenn es sich um Bereitung grösserer Quantitäten auf einmal handelt, am wenigsten theuer. Die abgefallenen Oxydkrusten müssen gepulvert und von Neuem, unter Umrühren im Muffelofen geglüht werden, bis das Oxyd völlig schwarz wird. Um es von der Asche zu befreien, welche vielleicht durch den Luftzug in dasselbe gefallen sein könnte, digerirt man es mit verdünnter Salpetersäure, wäscht es aus, trocknet es und glüht es von Neuem. — Eine dritte Methode besteht darin, dass man Kupfer in Salpetersäure auflöst, zur Trockne verdunstet, und die Masse in einem bedeckten Tiegel glüht. — Eine jede Bereitungsart ertheilt dem Oxyde gewisse Eigenheiten. Das durch Alkali gefällte ist schon feines Pulver. Es nimmt einen grossen Raum ein, und vermischt sich folglich leichter mit der organischen Substanz. Das durch Glühen erhaltene ist viel dichter, man kann davon eine weit grössere Menge in die Röhre bringen, als vom vorhergehenden. Es eignet sich vorzüglich gut für solche Stoffe, die wenig Sauerstoff enthalten, und wo die brennbaren

Theilchen dicht mit vielen Theilchen des oxydirenden Körpers umgeben werden müssen. Das durch Salpetersäure erhaltene steht hinsichtlich der Dichtigkeit in der Mitte zwischen den beiden andern. Bei Anwendung desselben fand ich bisweilen Spuren von Salpetersäure darin, die sich auf die Art offenbart, dass das Quecksilber, worüber man das Gas auffängt, auf der Stelle, wo die Gasblasen aufsteigen, ein gelindes schwärzliches Anlaufen zeigt. Dies findet statt, wenn die Salpetersäure ein Salz mit einem Alkali oder einer Erde zur Base enthielt, und kann durch Anwendung vollkommen reiner Materialien vermieden werden. Bis zur Trockne verdunstet, verwandelt sich das salpetersaure Kupferoxyd in ein basisches Salz, welches nach dem Auswaschen und Glühen ein von diesen Einmengungen reines Oxyd giebt. — Das schon einmal gebrauchte Kupferoxyd kann nicht, ohne vorhergegangene höhere Oxydation, ein zweites Mal angewendet werden, denn es wird zu einem Gemenge von Oxyd und Oxydul, das dann brennbare Stoffe unvollständiger oxydirt. Man erhält es am besten wieder durch Auflösen in Schwefelsäure und Fällen mit Alkali, oder durch Vermischung mit mehr oder weniger Salpetersäure und abermaliges Glühen. Enthält das angewandte Kupferoxyd die geringste Spur von Schwefelsäure, so erhält man schweflige Säure unter den Gasen.

Das Kupferoxyd hat grosse Neigung, hygroscopische Feuchtigkeit aufzunehmen, und zwar mehr als die meisten anderen Körper. Sie ist um so grösser, je lockerer das Oxyd ist, und folglich am geringsten bei dem durch Glühen bereiteten Oxyde. Desshalb muss es immer frisch vor dem Versuche geglüht, noch heiss abgewogen, und mit dem organischen Stoff in einer sehr heissen Reibschale vermischt werden. Auf diese Art kann man die Feuchtigkeit vermeiden, von der man gleichwohl immer eine Spur bekommt. Ich bin so nahe gekommen, dass ich bei Anwendung von wasserstofffreien Materien bei dem Versuche nicht mehr als 1 Milligramm Feuchtigkeit bekam, wenn 30 bis 40 Grm. Kupferoxyd angewandt wurden. Die Beobachtung dieses Umstandes ist von der äussersten Wichtigkeit. Ure hat vorgeschlagen, gewogenes Kupferoxyd sich mit Feuchtigkeit in der Luft sättigen zu lassen, es wieder zu wiegen, und beim Versuche dann

diese Feuchtigkeit abzuziehen. Aber dieser Ausweg ist unzureichend, weil die Feuchtigkeit des Oxyds mit dem Hygrometerstande veränderlich ist. Gay-Lussac pumpt z. B. vermittelst einer kleinen Handluftpumpe, die Luft aus der Röhre, in welcher das Gemenge schon abgewogen ist, aus, und lässt sie dann sich voll Luft saugen, die durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet wird. Dies wird mehrere Male wiederholt, während die Röhre mit kochendem Wasser umgeben ist, und hierdurch wird alle Feuchtigkeit entfernt. Diese Operation ist sehr leicht auszuführen und entspricht dem Zwecke vollkommen, sie erfordert aber, damit die Masse während des Auspumpens nicht gelüftet und aus dem Rohr ausgetrieben werde, einen kleinen Handgriff. Man schiebt nämlich einen in eine schraubenförmige Spirale gebogenen Kupferdrath, den man frisch ausgeglüht und nicht wieder mit den Händen berührt hat, in die Röhre bis auf deren Boden, und füllt man das Gemenge um denselben ein, so dass er am andern Ende etwa eine Linie weit aus der Masse hervorsteht. Auf diese Weise wird der Zusammenhang der pulverigen Masse unterbrochen, und die Luft entweicht mit Leichtigkeit. Zu demselben Zweck schreibt Dumas vor, beim Einfüllen des Kupferoxyd-Gemenges kleine zerschnittene Stückchen von feinem Kupferblech, die vorher durch Glühen in einer Muffel grossentheils in Oxyd verwandelt worden sind, mit einzugeben. Diese Stückchen verhindern dann das Heben der Masse und veranlassen Sprünge darin, durch welche die Luft entweichen kann. Mitscherlich schreibt eine andere Trocknungs-Methode vor, die ebenfalls ihre Vortheile hat, zumal, wenn man keine Luftpumpe besitzt. Sein Verbrennungsrohr ist an dem Ende, welches verschlossen werden soll, offen, und an dem andern, wodurch das Gas abgeleitet werden soll, ausgezogen, aber nicht zugeschmolzen, Fig. 7, a b c d. In b legt man zusammengewickeltes dünnes Kupferblech, welches das Herausfallen des durch a eingebrachten Kupferoxydes verhindert; alsdann wird das Rohr mit dem Oxyd auf einem aus Eisenblech verfertigten Halbcylinder erhitzt, während vermittelst eines Blasebalgs atmosphärische Luft langsam durch das Rohr geleitet wird, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist. Nach dem Erkalten des Rohrs wird die zu analysirende, und bei + 100° in wasserfreier

Luft getrocknete Substanz auf ein Mal hineingeschüttet, und vermittelst eines, an dem einen Ende wie ein Korkzieher geformten, starken Kupferdrahts eingemengt. Dieser wird bis zur halben Tiefe der Oxydschicht eingeschraubt, und dann auf und niedergeführt, bis man die Mengung für innig genug hält. Vor dem Gemenge hat man dann eine Schicht von ungemengtem Oxyd von der halben Länge des Rohrs; zuletzt wird etwas frisch geglühtes Oxyd eingelegt, und das offene Ende dann zugeschmolzen.

Nach Beendigung der Operation bleibt bei diesen Versuchen immer eine kleine Portion Gas in der zum Quecksilberapparate führenden Leitungsröhre, so wie in dem Verbrennungsrohre selbst, zurück. Um diesen unvermeidlichen Fehler so klein als möglich zu machen, muss das Verbrennungsrohr ganz nahe da, wo das reine Kupferoxyd endigt, ausgezogen werden, welches eine wenigstens 1½ Zoll lange Lage ausmachen muss, damit beim Ausziehen die gemengte Masse nicht bis zur anfangenden Zersetzung erhitzt werde. Die zur Aufnahme des Wassers bestimmte Vorlage muss, so wie die Röhre mit Chlorcalcium, sehr klein sein. Hierzu nimmt man geschmolzenes und zuvor mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt gewesenes Chlorcalcium, das man als grobes Pulver in die Röhre füllt. Die in die Quecksilberwanne führende Gasleitungsröhre muss eine gröbere Thermometerröhre sein; bei sorgfältiger Beobachtung alles dieses, wird der Verlust an rückständigem Gas sehr unbedeutend.

Auf folgende Art kann man ihn gleichwohl gänzlich vermeiden. Man vermischt einige Centigramm geschmolzenes chlorsaures Kali mit 3 bis 4mal so viel Kupferoxyd, und legt dieses Gemenge auf den Boden des Rohrs; auf dasselbe legt man einen Zoll hoch reines Kupferoxyd, hierauf das Gemenge und zuletzt wieder 1½ Zoll Kupferoxyd. Kommt man nun im Verlaufe der Operation endlich zu der Periode, wo die Gasentwickelung fast aufgehört hat, so setzt man eine andere Glocke über die Gasentwickelungs-Röhre, und indem die Hitze allmälig nach hinten zu geleitet wird, fängt das auf dem Boden liegende Salz an, Sauerstoffgas zu geben, das die vorne stehenden Gase austreibt, so dass beim Aufhören der Gasentwickelung nur Sauerstoffgas im Apparate bleibt. Hat man eine nicht stickstoffhaltige Substanz in Untersuchung, so

so lässt man alles Gas sich in einer und derselben Glocke ansammeln, und bestimmt dessen Gehalt an Kohlensäure, je nach den Umständen, dem Gewichte oder dem Volumen nach. Das nicht absorbirte Gas ist dann ein Gemenge von Sauerstoffgas und atmosphärischer Luft. Wenn die Masse in dem Rohre nach Mitscherlich's Methode getrocknet ist, bedient man sich zur Austreibung der Kohlensäure aus dem Verbrennungsrohr eines anderen Mittels. Das verschlossene Ende desselben ist nämlich zu einer schmaleren Röhre ausgezogen, welche ungefähr einen Zoll weit von der Ausziehung zugeschmolzen ist, und deren Spitze nach beendigter Operation abgebrochen wird, indem man hierauf einen Strom von atmosphärischer Luft, den man, zur Entfernung von Kohlensäure und Feuchtigkeit, zuvor über Stückchen von Kalihydrat geleitet hat, durch das Verbrennungsrohr leitet und dann mit der durch die Verbrennung gebildeten Kohlensäure aufsammelt.

Durch die in der neueren Zeit angestellten Versuche von Liebig ist die Methode, durch Verbrennung mit Kupferoxyd stickstofffreie organische Körper zu analysiren, zu einer Einfachheit gebracht worden, welche die Ausführung solcher Untersuchungen zu einer der leichtesten Operationen gemacht hat, besonders durch die glückliche Erfindung, das Kohlensäuregas, nachdem das Wasser auf gewöhnliche Weise durch Chlorcalcium daraus entfernt ist, von einer gewogenen, concentrirten Lösung von Kalihydrat, in einem von Liebig ausgedachten Apparat, absorbiren zu lassen, so dass also hierbei von einer Aufsammlung gasförmiger Producte nicht mehr die Rede ist. Die Liebig'sche Methode ist folgende *): Derselbe wendet ein schmales und langes, zuweilen 24 Zoll langes Glasrohr von grünem oder überhaupt sehr schwer schmelzbarem Glase an. Das eine Ende des Rohrs, durch welches die Gase abgeleitet werden sollen, wird wie Fig. 7, b c d, ausgezogen und gebogen. Bei b wird in Stückchen zerschnittenes, dünn ausgewalztes Kupfer eingedrückt, nachdem man es zuvor

*) Da Liebig die seit seiner ersten Publication (in Poggendorff's Annalen XXI. p. 1), hinzugekommenen Verbesserungen nicht selbst beschrieben hat, so entlehne ich Verschiedenes aus Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie B. I. p. 205, 2te Auflage.

frisch ausgeglüht und nicht wieder mit den Händen berührt hatte. Das Rohr wird alsdann durch die Oeffnung bei a gefüllt, und es kann dabei die oben erwähnte Trocknungsmethode von Mitscherlich angewendet werden. Nachdem die Masse eingefüllt ist, wird noch ein wenig frisch geglühtes, noch warmes Kupferoxyd darauf gebracht, und das Rohr dann, so weit von a entfernt, vor der Glasbläserlampe erhitzt, dass nicht Feuchtigkeit oder Rauch von der Flamme durch a eindringen kann, und indem man es auszieht, gibt man ihm die Biegung wie in a e. Liebig macht nun diese Ausziehung so lang, dass das ganze Rohr in ein passendes Gefäss gesenkt, und darin von kochendem Wasser umgeben werden kann, während dessen man einen Strom von wasserfreier atmosphärischer Luft langsam hindurchleitet. Sobald dies geschehen, wird die ausgezogene Röhre ein Stück weit, z. B. einen Zoll weit, von a zugeschmolzen. Der gerade Theil des Rohrs, wo die Masse liegt, wird nicht mit Eisenblech umgeben, weil das Glas schwer schmelzbar ist und die Gase während der Operation keinen Druck darauf ausüben. Mitscherlich legt das Rohr in ein eisernes Rohr, z. B. in einen Flintenlauf, welcher der Länge nach hinreichend tief eingefeilt ist, um das Verbrennungsrohr von oben hinein wie in eine Rinne legen zu können. Hiermit wird nicht eine Verstärkung des Glases bezweckt, denn das Rohr liegt ganz frei darin, sondern man erlangt dadurch eine gleichförmigere Erhitzung, auch verhindert man eine Krümmung des Rohrs. Erforderlichen Falles können auch über die aufgefeilte Seite des Flintenrohrs Kohlen gelegt werden. Die Biegung b c d hat zum Endzweck, vermittelst eines unter c gestellten Schirmes die Wirkung des das Rohr umgebenden Feuers auf den folgenden Theil des Apparats, der kalt gehalten werden muss und womit d in Verbindung gesetzt wird, verhindern zu können. Dieser Theil ist eine mit gröblichem Pulver oder kleinen Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllte Röhre von der Form von Fig. 8., in deren Mündung a die ausgezogene Röhre c d eingeführt und, wie bereits oben angegeben wurde, mittelst einer Cautschuckröhre befestigt wird. Hierbei wird kein Theil des Wassers besonders aufgefangen, sondern alles Wasser wird vom Chlorcalcium eingesogen. Dies ist zwar an und für sich ziemlich ausreichend, allein

es ist stets ein Vortheil, den grössten Theil des Wassers für sich aufsammeln zu können, indem man dadurch Gelegenheit bekommt, seine Reinheit zu prüfen. Zuweilen findet man es säuerlich, brenzlich u. s. w., und stets sollte man es verdunsten können, um sich zu überzeugen, dass es keinen Rückstand lässt, indem diese Umstände stets anzeigen, dass die Analyse nicht so, wie sie sollte, vor sich gegangen ist.

Von der Chlorcalciumröhre wird das Gas in einen kleinen Apparat geleitet, welcher Kalihydrat enthält. Dieser Apparat wird auf folgende Art verfertigt: Eine Glasröhre von leicht blasbarem und etwas starkem Glas, Fig. 9, a b, wird so ausgeblasen, dass sie in der Mitte 3 Kugeln c, d und e, bildet, die so dicht an einander gränzen, dass die Communicationen zwischen ihnen etwas weiter werden, als der innere Durchmesser der Röhre ist. Alsdann werden, in einer Entfernung von 3 bis 3½ Zoll von den äusseren Kugeln, zwei andere f und g von einer solchen Grösse ausgeblasen, dass der Inhalt einer wenigstens eben so gross ist, als der Inhalt von zweien der mittelsten. Nun wird die Röhre bei l in einem etwas abgerundeten Winkel von 45°, und darauf bei h und i in einem etwas spitzen Winkel gebogen, so dass die Stelle k wider den bei l gemachten Winkel zu liegen kommt, worauf a k vor l gebogen wird, so dass k a und l b gerade nach entgegengesetzten Richtungen zu stehen kommen, und der Apparat die Gestalt von Fig. 10 bekommt, wobei zu bemerken ist, dass die in dieser Figur von a k l b gebildete Linie gegen i k rechtwinklig sein muss, welche verkürzte Stellung in der Figur nicht ganz deutlich anzugeben ist. In diesen Apparat wird eine ziemlich concentrirte Lauge von Kalihydrat gefüllt, und zwar in der Art, dass die Kugeln so weit gefüllt sein müssen, dass wenn c, d und e voll sind, die Lauge auch noch etwas in f und g zu stehen kommt, worauf die Mündung a mittelst einer Cautschuckröhre mit einer sehr kleinen Glasröhre zusammengebunden wird, welche gröbliches Chlorcalciumpulver enthält und eine sehr feine Ableitungsmündung hat. Nun wird der ganze Apparat gewogen, das Gewicht bemerkt, und das Ende b mittelst einer Cautschuckröhre luftdicht mit dem Ende b der in Fig. 8 vorgestellten Röhre verbunden, so dass nun das Ganze wie Fig. 11 aussieht. Die Erhitzung des Rohrs ge-

schieht übrigens von b nach a e Fig. 7; in der Chlorcalcium-röhre sammelt sich das Wasser, und in dem Kali-Apparat die Kohlensäure an. Es geht kein anderes Gas weg, als die atmosphärische Luft des Apparats, denn von der Kalilauge wird alle Kohlensäure, bei ihrem Durchgang von einer Kugel in die andere, aufgenommen. Die an das Ende a angebundene kleine Chlorcalciumröhre hat zum Endzweck, das Wasser aufzunehmen, welches möglicher Weise von der Kalilauge in der durch dieselbe hindurch gehenden atmosphärischen Luft abdunsten könnte, eine Vorsicht, die jedoch kaum eine Berücksichtigung verdient, wenn die Lauge hinreichend stark ist. Nachdem man mit der Feuerung bis an das Ende des Rohrs gelangt ist, und man nach längerer Zeit keine Blasen mehr in der Kugel e ankommen sieht, sondern die Flüssigkeit allmälig nach g zurückzusteigen anfängt, in Folge der Aufsaugung der darin befindlichen Kohlensäure, ist die Operation beendigt. Man verbindet dann die Mündung der freien Chlorcalciumröhre mit einem Saugapparat. Die Spitze a e des Verbrennungsrohrs wird abgebrochen, nachdem man einen Feilstrich darauf gemacht hat, und dann sogleich eine mit Kalihydrat gefüllte kleine Röhre mittelst einer Cautschuckröhre angebunden. Nun saugt man die Luft durch den Verbrennungsapparat hindurch, wobei sie, über das Kalihydrat streichend, von Kohlensäure und Wasser befreit, durch a e eingesogen wird, von diesen die Antheile mitnimmt, die in dem Verbrennungsrohr geblieben sind, und dieselben in den dazu bestimmten Apparaten absetzt.

Die Hindurchsaugung der Luft wird von Einigen mit dem Mund bewirkt. Es ist dann etwas schwierig, sie zu moderiren, und ermüdend, sie fortzusetzen. Sie kann auch mit einer kleinen Handpumpe geschehen; am bequemsten aber bewerkstelligt man sie auf folgende Art: Ein tubulirter und mit einem Hahn versehener Scheidetrichter Fig. 12, A, wird durch die gebogene Röhre D mit der Mündung des Apparats in Verbindung gesetzt. Sowohl der Trichter selbst, als seine etwas lange Röhre BC sind mit Wasser gefüllt, weil um das Saugen hervorzubringen, eine Wassersäule von einer gewissen Höhe erforderlich ist. Nachdem die Verbrennung beendigt und die Lauge so weit sie kann in g zurückgestiegen ist, wird dieser Apparat angebunden. Wenn nun die

Spitze a e abgebrochen und die Kaliröhre angebunden ist, wird der Hahn B geöffnet. Das Wasser fliesst nun in ein darunter gestelltes Gefäss aus, und die Kalilauge geht allmälig nach der Kugel f zurück. Sobald aber die Luft in die Kugel c zu gehen anfängt, wird der Hahn B so gedreht, dass das Saugen äusserst langsam vor sich geht, ohne welche Vorsicht das mit mehr oder weniger Luft gemengte Kohlensäuregas leicht bis zu einem gewissen Grade uneingesogen weggehen könnte. Man kann das Saugen auf diese Weise ¼ Stunde lang fortfahren lassen, wobei auch noch der Vortheil erlangt wird, dass wenn an irgend einem Punkt etwas Kohlenstoff unverbrannt geblieben sein sollte, dieser nun auf Kosten der Luft verbrannt wird, indem man die Röhre durch das darum liegende Feuer glühend erhält. Alsdann wird der Apparat auseinander genommen. Die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre ist Wasser, und gibt das Gewicht des Wasserstoffs an; die Gewichtszunahme des Kali-Apparats ist Kohlensäure, woraus der Kohlenstoffgehalt gefunden wird. Was noch an dem Gewicht der zur Analyse genommenen Substanz fehlt, ist Sauerstoff.

Die Erfahrung hat zur Genüge gezeigt, dass bei diesem Verfahren kein Kohlensäuregas unabsorbirt weggeht. Sollte man es indessen befürchten, so kann es folgendermaassen controlirt werden: Man nimmt ein tiefes und etwas schmales Glasgefäss von cylindrischer Form und mit einem breiten Fuss versehen, so dass es sicher stehen kann, Fig. 13, AC. Dasselbe wird mit Quecksilber fast angefüllt, und darauf eine gebogene Glasröhre DE eingesetzt, die bei D mit einer Cautschuckröhre versehen ist, um sie mit der Gasableitung von dem Verbrennungsapparat verbinden zu können. Das Ende E der Röhre wird nicht in das Quecksilber untergetaucht. Alsdann wird eine graduirte cylindrische Glocke B eingesenkt, wobei die Luft durch ED entweicht. In der Glocke lässt man eine Portion Luft, und verbindet nun D luftdicht mit dem Apparat, worauf die Glocke vermittelst eines geeigneten Halters in die Höhe gehoben und so befestigt wird, dass das Quecksilber in der Glocke um ½ Zoll höher steht als ausserhalb derselben. Auf diese Weise entsteht eine Verdünnung der Luft im Apparat, wodurch man die Dichtheit desselben prüfen kann; denn hält er nicht dicht, so findet man nach

einer Weile das Gleichgewicht des Quecksilbers in der Glocke wieder hergestellt. Während der Operation sammelt sich in der Glocke nur die atmosphärische Luft des Apparats an, wobei man Sorge trägt, die Glocke fortwährend zu heben, so dass das Quecksilber inwendig immer etwas höher steht, als auswendig. Hierdurch wird im Apparat ein schwaches Saugen bewirkt, vermöge dessen das Rohr während des Glühens nicht durch einen Druck ausgedehnt werden kann. Zuletzt kommt Sauerstoffgas vom chlorsauren Kali, wenn solches angewendet worden war. Hat man das Rohr ausgezogen, in der Absicht es hinten zu öffnen, so bewirkt man das Saugen vermittelst der Glocke B, indem man dieselbe langsam aus dem Quecksilber hebt, ohne sie jedoch gänzlich über dasselbe herauszuziehen. Alsdann verschliesst man die hintere Oeffnung des Apparats und hebt die Glocke so hoch, dass das Quecksilber in die Röhre DE kommt, worauf man den Verbrennungsapparat auseinander nimmt. Die in der Glocke gesammelte Luft kann nun auf gewöhnliche Weise mit Kalihydrat auf einen Kohlensäure-Gehalt untersucht werden.

Hat man flüchtige oder flüssige Substanzen zu analysiren, so müssen andere Maasregeln genommen werden. Fette Oele z. B. werden in einem passenden Gefäss, am besten in einer kleinen Pipette, abgewogen und tropfenweise auf das Kupferoxyd fallen gelassen, indem man zwischen jedem Tropfen von Neuem eine lange Schicht Kupferoxyd einbringt. Vermittelst des gewundenen Kupferdrahts kann man dann vorsichtig eine Vermengung bewirken; auch breitet sich das Oel unter dem Erhitzen beim Trocknen gleichförmiger im Oxyd aus. Das Gewicht des eingetropften Oels bekommt man durch nachherige Wägung der Pipette mit dem Rückstand. Flüchtige Flüssigkeiten schliesst man in eine kleine vor der Lampe ausgeblasene Pipette mit haarfeinen Oeffnungen und von genau bestimmtem Gewicht ein. Man füllt sie ganz mit der Flüssigkeit bei 0° an, und schmilzt dann die Oeffnungen zu, wo möglich so, dass keine Luft darin bleibt; man wiegt die Pipette wieder und legt sie dann in das hintere Drittheil des Verbrennungsrohrs zwischen das Kupferoxyd, während die vorderen ⅔ auf gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd gefüllt sind. Am besten ist

hierbei Mitscherlich's Vorrichtung anwendbar, wo das Kupferoxyd vor der Vermischung getrocknet und die Masse, wie oben erwähnt wurde, von hinten eingelegt werden kann. Nachdem dies Alles geschehen, wird der Apparat in Ordnung gesetzt. Der vordere Theil des Verbrennungsrohrs wird zum Glühen gebracht, und alsdann die Stelle, wo die Kugel der kleinen Pipette liegt, bis zu + 40° erwärmt, so dass diese zerspringt, nicht durch die Verflüchtigung der Flüssigkeit, sondern durch deren thermoscopische Ausdehnung. Nun geht man mit dem Feuern allmälig nach hinten. Dumas füllt die flüchtige Flüssigkeit entweder in eine schmale, an dem einen Ende offene Glasröhre, oder in eine kleine Glaskugel, mit nur einer einzigen schmalen Röhre, die beim Einlegen nach hinten gelegt wird. Damit ist jedoch der Uebelstand verbunden, dass sich mitten in der Masse der Kugel ein leerer Raum bildet, in welchem nach der Verflüchtigung der Flüssigkeit stets eine gewisse Menge von ihrem Gase bleibt, welches nicht zum Verbrennen gelangt.

Wenn man einerseits sagen kann, dass die Analyse von Körpern, die blos aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, mit Liebig's Apparat ausgeführt, nichts zu wünschen übrig lässt, so können wir andererseits nicht sagen, dieses Ziel in Betreff derjenigen erreicht zu haben, in deren Zusammensetzung Stickstoff eingeht, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil der Stickstoff nur als Stickgas aufgesammelt werden kann, und diesem sich die unsichere Quantität von Stickgas beimischt, welche der von Anfang an im Apparate eingeschlossenen atmosphärischen Luft angehörte. Hierzu kommt noch, dass wenn der Stickstoffgehalt, wie nicht selten, sehr klein ist, ein kleiner Fehler in der Analyse einen höchst bedeutenden Fehler bei deren Berechnung ausmacht, woher es auch kommt, dass die Analysen mehrerer stickstoffhaltiger Körper, von verschiedenen Personen mit ungefähr gleicher Kunstfertigkeit angestellt, zu von einander abweichenden Resultaten geführt haben. Im Allgemeinen dürfte anzunehmen sein, dass hinsichtlich seiner Atomen-Anzahl der Stickstoffgehalt nur sehr weniger stickstoffhaltiger Körper mit genügender Sicherheit bestimmt ist.

Eine sehr einfache Methode der Bestimmung des Stick-

stoffgehaltes besteht darin, dass man, nachdem die Verbrennung eine Zeit lang gedauert hat und die atmosphärische Luft des Apparats von den durch die Verbrennung gebildeten Gasen ausgetrieben ist, eine Portion Gas besonders auffängt, darin die relativen Volumen des Stickgases und Kohlensäuregases bestimmt, und alsdann aus der Anzahl der Kohlenstoffatome der ganzen Masse die Anzahl der Stickstoffatome berechnet. Dies geht bei den Cyanverbindungen, welche eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Stickstoff- Atomen enthalten, und wobei ein kleiner Fehler ganz ohne Bedeutung ist; allein bei organischen stickstoffhaltigen Körpern kann man nicht darauf rechnen, dass in allen Perioden der Verbrennung Stickgas und Kohlensäuregas in denselben relativen Verhältnissen gebildet werden, weil sich sehr oft bei der ersten Einwirkung der Hitze eine stickstoffhaltige Kohle bildet, welche erst bei weiterer Erhöhung der Temperatur vollständig verbrannt wird.

Auch hier haben wir eigentlich Liebig die zuverlässigste Methode der Analyse zu danken. Das Princip derselben besteht darin, dass man, mit Anwendung seines so eben angeführten Apparats, und mit einer für solche Analysen gewöhnlichen Menge zuerst die Quantität des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, und nachher mit einer anderen grösseren Menge nur den Stickstoffgehalt bestimmt, den man als Stickgas auffängt, dem Volumen nach genau misst, und hieraus dann dem Gewicht nach berechnet. Bei diesem Versuche wird das Gas entweder durch den oben beschriebenen Apparat geleitet, wenn man das gebildete Wasser wägen will, oder auch nur durch eine Röhre, die grössere Stückchen von Kalihydrat enthält, welche sowohl das Wasser als das Kohlensäuregas einsaugen.

Hierbei sind aber verschiedene Vorsichtsmaasregeln zu beobachten. Mit der *ersten* bezweckt man, *die Bildung von Stickoxydgas zu verhindern.* Gay-Lussac schlug hierzu die Anwendung von feinen Kupferblättchen vor, welche vor das Kupferoxyd gelegt, und während der Operation glühend erhalten werden, so dass sie das Stickoxyd zu Stickgas reduciren. Nach Liebig's Vorschrift soll man dem Gemenge von Kupferoxyd und der zu analysirenden organischen Substanz halb so viel fein vertheiltes metallisches

Kupfer beimengen, oder zur Analyse ein Kupferoxyd nehmen, welches schon einmal zur Analyse gedient hat, und welches also bereits mit metallischem Kupfer oder wenigstens mit Kupferoxydul gemengt ist. Nach Dumas soll man, und wahrscheinlich mit mehr sicherem Erfolg, nach Gay-Lussac's Verfahren metallisches Kupfer anwenden, und zwar vorzugsweise solches, welches aus Kupferoxyd mit Wasserstoffgas reducirt worden ist, welches man auch dadurch erhalten kann, dass man fein zerschnittenes, dünnes Kupferblech durch Glühen in der Muffel oxydirt und nachher mit Wasserstoffgas wieder reducirt. Mit diesem Kupfer packt man ein 3 bis 3½ Zoll langes Stück des Rohrs vor dem Kupferoxyd voll, und erhält diese Strecke während der ganzen Verbrennungsoperation stark glühend. Da besonders hier die Hitze stark sein muss, so muss wenigstens dieser Theil des Rohrs mit einem Metallblech umgeben sein, damit sich ersteres nicht krümme. Dasselbe Kupfer ist, nach dem Glühen in Wasserstoffgas, von Neuem anwendbar.

Die *zweite* Vorsichtsmaasregel besteht in der *Wegschaffung der vor dem Anfange des Versuches in dem Apparat befindlichen atmosphärischen Luft*, deren Menge unbekannt ist, und die sich nach beendigtem Versuch dem Stickgas hinzuaddirt. Eine sehr einfache Art, ihre Menge davon abzuziehen, besteht darin, dass man nach beendigter Operation den Apparat wieder so viel von dem entwickelten Gase einsaugen lässt, als zur Ersetzung des durch die Hitze ausgetriebenen Gases erforderlich ist. Diesen Zweck erreicht man leicht, wenn die Gasleitungsröhre bis über die Oberfläche des Quecksilbers in der Glocke reicht, und der Apparat bis nach der völligen Erkaltung unberührt bleibt. Dadurch erhält man auch eine Correction für die Luft, welche nach beendigter Operation in der Röhre bleibt. Allein dieses Verfahren gelingt nur dann, wenn man kein zu starkes Feuer auf die Röhre gegeben hat, und ohne die Anwendung der Metallblech-Umgebung, denn im entgegengesetzten Falle befestigt sich das erweichte Glas an das Metallblech und springt dann beim Erkalten. Aus diesem Grunde wählt man lieber einen weniger einfachen Weg, der aber leichter ein sicheres Resultat giebt, man bewerkstelligt nämlich die Operation in einem luftleeren Raume. Dieses

Verfahren wurde zuerst von Gay-Lussac und Liebig bei der Analyse der Knallsäure versucht, und besteht in Folgendem: die Röhre, durch welche die Gase in den Quecksilberapparat geleitet werden sollen, wird so lang genommen, dass sie die Höhe der Quecksilbersäule im Barometer übersteigt, also z. B. 36 Zoll lang. Auf eine der Röhren, durch welche die Gase hindurchzugehen haben, löthet man eine Seitenröhre, Fig. 14 ab, die in einer kleinen Entfernung von der Hauptröhre bei c zu einer feineren Röhre ausgezogen ist. An b befestigt man vermittelst einer Cautschuckröhre eine andere, mit einer guten Luftpumpe in Verbindung stehende Röhre, und pumpt nun die Luft behutsam aus, so lange, als noch das Quecksilber in der Ableitungsröhre zum Steigen zu bringen ist. Alsdann lässt man den Apparat 15 bis 20 Minuten lang stehen, um zu prüfen, ob er dicht hält, in welchem Fall das Quecksilber in der Ableitungsröhre nicht wieder sinkt. Man lässt nun auf c die Flamme einer Spirituslampe, am besten vermittelst des Löthrohrs, wirken, schmilzt das Glas zu, zieht b c ab und nimmt die Luftpumpe weg.

Mehrere Chemiker wenden zu diesem Zwecke eine einfache Handluftpumpe an, die sich auch ganz gut dazu eignet; indessen erlangt man doch immer mit einer ordentlichen Luftpumpe einen vollkommener luftleeren Raum. Die kleine Menge von Luft, welche die Luftpumpe zurücklässt, kann als ein unvermeidlicher Beobachtungsfehler betrachtet werden.

Die *dritte* Vorsichtsmaasregel bezweckt die *Vermeidung des Fehlers, der durch die nach beendigter Verbrennung im Apparat zurückbleibende Luft verursacht wird.* Dieser Fehler wird am besten durch einen Strom von Kohlensäuregas beseitigt. Dumas legt in dieser Absicht einige Gramm kohlensaures Bleioxyd in das Ende des Verbrennungsrohrs und treibt durch dessen Zersetzung die im Apparat zurückgebliebenen letzten Antheile von Stickgas aus. Am zweckmäsigsten dürfte es hierbei sein, das Bleisalz mit Kupferoxyd zu mengen, um nicht die Zersetzung zu rasch gehen zu lassen, wodurch die Austreibung des Stickgases weniger vollständig geschehen würde. Dumas schreibt sogar vor, man solle, nachdem der Apparat vollkommen luftleer gemacht worden, das Rohr an der Stelle, wo das kohlensaure

Bleioxyd liegt, erhitzen, um vermittelst des sich entwickelnden Kohlensäuregases den letzten Luftrückstand, den die Pumpe nicht auszuziehen vermag, auszutreiben. Man kann sogar die Anwendung der Luftpumpe ganz entbehren, wenn man vor dem Anfang der Operation eine Zeit lang Kohlensäuregas durch das Verbrennungsrohr leitet, so dass vor dem Beginnen des Versuchs die Luft daraus entfernt wird, wobei jedoch immer die Portion von Luft, welche die Röhre mit Kalihydrat enthält, nicht zu entfernen ist.

Die Aufsammlung des Stickgases geschieht über Quecksilber in einer graduirten, nicht zu weiten Glocke. Es versteht sich, dass die Graduirung derselben mit der äussersten Genauigkeit gemacht sein muss; denn wird der Versuch auch noch so gut ausgeführt und die Graduirung ist fehlerhaft, so wird auch das darnach berechnete Resultat fehlerhaft. Daher hat man stets mit grosser Sorgfalt die Graduirung der Glocke *zu prüfen*, bei fehlerhafter Beschaffenheit den Fehler zu bestimmen, und nachher eine Correction für denselben zu machen, wenn man kein besser graduirtes Instrument haben kann. — Bevor man das Volumen des Stickgases misst, befestigt man ein Stück Kalihydrat auf einen feinen, durchgeglühten, eisernen Clavierdraht, und führt dasselbe in die Glocke, zur Aufsaugung aller Feuchtigkeit und Kohlensäure, die im Gase enthalten sein können; erst nach einigen Stunden zieht man das Kali heraus und bestimmt das Volumen des Gases.

Mitscherlich schlägt vor, sowohl das Stickgas als das Kohlensäuregas vom ganzen Verbrennungsversuch aufzusammeln und beider Volumen genau zu bestimmen, alsdann mit Kali das Kohlensäuregas zu absorbiren und das Volumen des zurückbleibenden Stickgases zu messen, wodurch die relativen Volumen der Kohlensäure und des Stickgases gefunden und darauf ihre relative Atomen-Anzahl berechnet werden. Eine absolute Genauigkeit ist auf diese Weise nicht zu erlangen, weil man das verliert, was nach beendigter Operation im Apparat zurückbleibt.

Bei Versuchen dieser Art absorbirt Dumas das Kohlensäuregas mit Kalilauge, vertauscht dann die Lauge, so wie auch das Quecksilber mit Wasser und misst das Stickgas über Wasser, wobei er für das im Stickgas abgedunstete Wassergas eine Correction macht. Indessen je weniger man

mit dem Gase Manipulationen und Correctionen, z. B. für den Wassergehalt, vorzunehmen hat, um so sicherer kann man ein richtiges Resultat erwarten, welches zwar auch bei Anwendung solcher Correctionen zu erhalten ist, die aber hierbei die äusserste Aufmerksamkeit auf irreführende Nebenumstände erfordern. Die hierbei zu befolgenden Regeln findet man im IX. B., unter dem Artikel *Messen*.

Die Chemiker, welche Analysen mit stickstoffhaltigen Substanzen angestellt haben, geben an, dass diese, vor andern, eine Neigung zu ungleichförmiger Zersetzung haben und Produkte der trocknen Destillation bilden, von denen diejenigen, die nach vorne getrieben werden, von dem glühenden Kupferoxyd zersetzt werden, diejenigen aber, die nach dem hinteren, noch nicht erhitzten Theil der Röhre gehen, sich daselbst condensiren und erst, wenn die Hitze dahin gelangt, zerstört werden. Dadurch kann auch eine partielle Aufsammlung des Gasgemenges kein brauchbares Resultat geben, weil die relativen Volumen vom Kohlensäuregas und Stickgas in ungleichen Perioden der Operation variiren. Bei Anwendung der Methode, wo man das Verbrennungsrohr von hinten füllt und dann dasselbe auszieht und zuschmilzt, bekommt man in dieser Spitze einen ungefüllten Raum, wo sich solche Produkte ansammeln können. Wenn sie nach beendigter Operation durch die Hitze von da weggetrieben werden, lassen sie auf dem Glas Kohle zurück, die meistens, wegen mangelnder Berührung mit Kupferoxyd, unverbrannt bleibt. In allen solchen Fällen ist es sicherer, zuerst das hintere Ende zuzuschmelzen und unmittelbar darauf das Gemenge von kohlensaurem Bleioxyd und Kupferoxyd einzufüllen, denn sollten sich jene Destillationsprodukte condensiren, so werden sie wieder vollständig verbrannt. Hat eine solche unvollständige Zersetzung stattgefunden, so riecht das gesammelte Wasser brenzlich, schmeckt scharf und raucht bei Annäherung eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes, es kann sogar so viel Ammoniak enthalten, dass es ein geröthetes Lakmuspapier deutlich bläut. Alsdann muss die Analyse unbedingt wiederholt und eine stärkere Hitze gegeben werden.

Nach Anführung dieser Methoden der Analyse organischer Körper, kann die Erwähnung einiger anderer Verfahrungsarten, welche von noch anderen Chemikern angewendet

worden sind, nur einen historischen Werth haben. Prout erfand zur Verbrennung mit Kupferoxyd einen eigenthümlichen Apparat, bei welchem er das Glasrohr vermittelst einer Argand'schen Spirituslampe erhitzte, durch deren inneren Kanal das Glasrohr hindurchging. Das letztere ist befestigt, die Lampe aber beweglich, so dass sie von dem obersten bis zu dem untersten Ende des Rohres geführt werden konnte, die Verbrennung also nach und nach geschah. Diese ganz ingeniöse Idee bietet in der Anwendung mehrere Schwierigkeiten dar, namentlich die, dass sich in dem oberen erkalteten Theil des Rohres leicht Wasser condensirt, welches herabfliesst und das Glas sprengt; ausserdem lässt sich auf diese Weise das Wasser nicht genau bestimmen, was doch eine wesentliche Bedingung bei diesen Analysen ist. Später beschrieb Prout einen anderen Apparat, der sehr complicirt ist. Die Verbrennung begann in Sauerstoffgas, dessen Volumen genau bestimmt sein musste; sie geschah dann weiter auf Kosten von Kupferoxyd, und nach beendigter Operation wurde das reducirte Kupfer wieder in Oxyd verwandelt, dadurch, dass das überschüssige Sauerstoffgas darüber hin und hergeleitet wurde. Die vermittelst dieses Apparates erhaltenen Resultate sind dieselben, die man vermittelst des oben beschriebenen, so einfachen Apparates erhalten hat. Ausserdem wäre ersterer auch nicht für die Analyse stickstoffhaltiger Substanzen anwendbar.

Th. de Saussure bediente sich einer anderen Methode. Er vermischte die zu analysirende Substanz sehr genau mit dem 50fachen ihres Gewichts sehr reinem und zuvor geglühtem Quarzsand, und wog dann davon eine Menge ab, die 5 bis 6 Centigramm des zu analysirenden Stoffes enthielt. Diese Masse wurde in eine 6 Zoll lange und 1 Zoll weite Glasröhre, welche am einen Ende zugeschmolzen und in der Mitte im rechten Winkel gebogen war, gebracht. An dem offenen Ende befand sich ein luftdichter Hahn von Eisen. Nach Einbringung der Substanz in die Röhre, liess er sie bis auf den Boden fallen, pumpte die Luft dann aus und füllte die Röhre mit Sauerstoffgas, was noch einmal wiederholt wurde, um alle atmosphärische Luft herauszubringen. Nach genauer Beobachtung des Barometer- und Thermometerstandes wurde der Hahn zugedreht und die Röhre

so gestellt, dass der unten zugeschmolzene Schenkel horizontal lag; dann wurde das Pulver durch gelindes Schütteln in eine möglichst dünne Lage ausgebreitet, und mittelst einer Spirituslampe von Punkt zu Punkt erhitzt, so dass der organische Stoff im Sauerstoffgase verbrannte. Wurde etwas halb Verbranntes an kälteren Punkten der Röhre condensirt, so wurden diese wiederum erhitzt, bis alles verbrannt war. Nach dem Erkalten der Röhre, wurde sie unter Quecksilber geöffnet und das Volumen des darin befindlichen Gases bestimmt; hierauf wurde es in ein geeignetes Gefäss gelassen und analysirt. Die Röhre wurde hierauf mit 30 Gramm Wasser ausgespühlt, und dieses dann über gebrannten Kalk destillirt, um zu finden, ob es Ammoniak enthalte.

Diese analytische Methode war nicht so sicher wie die vorhergehenden, sowohl wegen der Schwierigkeit, Alles vollständig zu verbrennen, als auch deshalb, weil die Quantität von gebildetem Wasser nur durch Rechnung aus dem Verluste bestimmt wurde. Wenn man bisweilen eine Substanz zu analysiren hat, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff besteht, so kann diese Methode grosse Genauigkeit geben, weil das beim Versuche verschwindende Gas doppelt so viel Wasserstoff entspricht, und wird dann das Volumen des Kohlensäuregases bestimmt, so erhält man die relativen Volumen der beiden Bestandtheile, wobei man nicht einmal den zu analysirenden Stoff zu wiegen braucht. Dagegen muss man sich bei der Volum-Bestimmung der Gase erinnern, dass sie sich im höchsten Grade von Feuchtigkeit befinden, und muss einen Abzug für das Wassergas machen, nach seiner Expansion für die Temperatur, wobei das Gas gemessen wird. Auch hat de Saussure diesen Apparat meistens zur Analyse flüchtiger und fetter Oele, in denen sich theils kein, theils sehr wenig Sauerstoff findet, angewendet.

Um bei der Analyse organischer Körper vermittelst der oben beschriebenen Methode zuverlässige Resultate zu erlangen, ist keine besonders grosse Geschicklichkeit des Analytikers erforderlich. Dies hat viele Chemiker unserer Zeit veranlasst, eine Menge Analysen organischer Stoffe vorzunehmen und bekannt zu machen, deren Zuverlässigkeit im

Uebrigen durch keine Controle erwiesen wird. Es giebt kein analytisches Resultat, das nicht einer Formel entsprechen könnte, zumal wenn man die Anzahl der Atome multiplicirt. Gerade deshalb glaube ich, es auch hier von Neuem der Aufmerksamkeit meiner Leser einschärfen zu müssen, dass die Hauptsache bei diesen Analysen ist, dass man den Stoff, welchen man untersucht, genau von allen andern organischen Stoffen trenne, und dass man hernach seine Sättigungscapacität bestimme. Ein jedes aufgeführtes analytisches Resultat, das nicht von genauen Untersuchungen über die Reinheit des Stoffes und über Bestimmung seiner Sättigungscapacität begleitet ist, verdient kein Vertrauen, und hat es dessen ungeachtet der Untersuchende versucht, nach seinem Resultate die relative Menge der Atome zu berechnen, so beweist dies, dass er nicht eingesehen hat, was zur Gewinnung eines zuverlässigen Resultates erfordert wird. Es steht der Wissenschaft eine Periode bevor, in welcher Chemiker mit beschränkten Kräften, aber mit lebhafter Begierde nach Entdeckungen und Berühmtheit, die chemischen Proportionen missbrauchen, die Resultate von schlecht angestellten Analysen nach wahrscheinlichen Formeln einrichten, und, besonders die organische Chemie, mit falschen Angaben anfüllen werden. Früher oder später wird man indessen, allgemeiner als jetzt, die Schwierigkeit dieser beim ersten Anblick so leicht aussehenden Untersuchungen einsehen, und dieselbe Begierde nach Berühmtheit, welche jetzt unrichtige Resultate erzeugt, wird dann, durch die Furcht vor Offenbarung leicht zu vermeidender Irrthümer, von Arbeiten abhalten, deren richtiger Ausführung man sich nicht gewachsen zu sein fühlt.

Die organischen Körper zerfallen in zwei wohl unterschiedene Klassen, in Pflanzen und Thiere, welche in ihren am wenigsten ausgebildeten Individuen allmälig von der einen Klasse, oder, wie man es ehemals nannte, von dem einen Reiche zu dem anderen übergehen. Ich werde das Hauptsächlichste von dem, was uns die Chemie von einer jeden einzelnen derselben gelehrt hat, anführen, und werde dabei zuerst von den Pflanzen reden.

Pflanzen - Chemie.

Die Kenntniss von dem Baue der lebenden Körper, von dem Zusammenhange und den Verrichtungen ihrer verschieden beschaffenen Theile, wird Physiologie genannt. Diese Wissenschaft begreift also das Mechanische im Bau und das Chemische in der Zusammensetzung der Theile und in den Prozessen. Unglücklicherweise sind uns indessen die letzteren so verschlossen, dass uns die Chemie nur gar zu wenig über das zu sagen hat, was im lebenden Körper vorgeht. Es ist einleuchtend, dass sich diese Kenntniss nothwendig auf eine vorhergehende Bekanntschaft mit dem Baue gründen müsse. Je mehr sich die Lebenskraft solcher Prozesse bedient, die denen der unorganischen Natur gleich kommen, und je weniger sie sich durch eine selbstständige Thätigkeit ausdrückt, um so verwickelter, undeutlicher ist der Bau, und um so schwieriger sind die Zwecke der einzelnen Theile zu erforschen. Deshalb ist auch noch, aller Bemühungen ungeachtet, unser Wissen von der Anatomie der Pflanzen in seiner Kindheit, und ihre Physiologie weit hinter der der Thiere, von der wir wiederum am meisten bei den ausgebildetsten Thierklassen wissen. Bei diesen hat sich die Lebenskraft in zwei Mittelpunkten, im Gehirn und im Herzen, concentrirt, auf welchen das individuelle Leben eines jeden einzelnen Theiles entschieden beruht. Das Aufhören der Gemeinschaft mit denselben vernichtet in wenigen Augenblicken in dem getrennten Theile alles Leben. Diese Wirkung auf Abstand erforderte deutlicher ausgebildete Formen, die leichter zu verfolgen, und deren Endzweck leichter zu bestimmen war. Bei den Pflanzen dagegen finden sich keine solche Mittelpunkte der Lebenskraft; ein jeder einzelne Theil enthält die Bedingungen zur Fortdauer des Lebens, und es war unmöglich, ein eigenes

eigenes Organ zu finden, das für das Bestehen des Ganzen wesentlicher gewesen wäre, als ein anderes. Die Wurzel, von ihrem Stamme getrennt, treibt einen neuen Stamm; ein abgeschnittener Stamm, ein Ast schlägt oft neue Wurzeln und wird zur neuen Pflanze; ein abgeschnittener Zweig, eine abgebrochene Blume, ein Blatt, fahren eine gewisse Zeit lang zu leben fort, wenn sie Wasser einsaugen können. Wenn auch mehrere von diesen, nach der Trennung von der Hauptpflanze, nicht mehr das produciren, was sie im Zusammenhange mit ihr producirt haben würden, so fährt gleichwohl das Leben fort. Diese allgemeinere Vertheilung der Lebenskraft hat hauptsächlich dazu beigetragen, uns ihren Hauptsitz in den Pflanzen und die mechanischen Prozesse verborgen zu halten, welche einen Theil der Lebenserscheinungen ausmachen. Man hat wohl gefunden, dass sich Flüssigkeiten in den Pflanzen bewegen, dass diese Bewegung in gewissen Jahreszeiten viel lebhafter ist, als in anderen, und dass sie von unten nach oben geht; ob sie aber von oben wieder abwärts gehe, weiss man nicht mit gleicher Gewissheit. Die Pflanzen-Physiologen sind nicht einig über die Bestimmung der inneren, durch Dissection blossgelegten Theile der Pflanzen, und sogar oft verschiedener Meinung über ihre wahre Form. Wenn bei den Thieren ein jedes einzelne Produkt ein eigenes Organ für seine Bereitung hat, so finden sich keine solche, oder richtiger gesagt, so hat man noch keine solche in den Pflanzen entdeckt, und es hat den Anschein, als ob Zucker, Gummi, Harz, Stärke, Oele u. a. bisweilen mit einander in der ganzen Pflanze, bisweilen mit einander in einem gewissen Theile derselben, gebildet würden. Mit einem Wort, der Bau der Pflanzen ist so verwickelt, dass die scharfsinnigen, noch in den letzteren Zeiten von ausgezeichneten Männern, wie Knight, Rudolphi, Link, Mirbel, Dutrochet u. a., angestellten Forschungen, die Physiologie der Pflanzen nicht in einem solchen Grade aufklären konnten, dass es nur einigermasen mit dem, was wir von der Physiologie der Thiere wissen, verglichen werden könnte.

Ich werde nun anführen, was wir von den chemischen Erscheinungen, welche zwischen lebenden Pflanzen und den damit in Berührung kommenden chemischen Reagentien vor-

gehen, wissen, so weit als diese Erscheinungen bis jetzt ausgemittelt worden sind.

Keimen. (*Germinatio.*)

Linné stellte zuerst als einen, von Ausnahmen freien, Satz auf, dass alles Lebende durch *Samen* oder *Eier* fortgepflanzt werde, dass nichts Organisches entstehe, ohne Produkt von seines Gleichen zu sein, und das folglich nichts Neues zu der einmal hervorgebrachten Schaar organischer Körper hinzukommen könne. Die Richtigkeit dieses Satzes steht mit unserer Erfahrung auf eine entscheidende Art in Uebereinstimmung, in dem Grade, als die organischen Körper deutlich ausgebildet sind; aber in denjenigen Klassen der Thiere und Pflanzen, wo die Erscheinungen der Lebenskraft weniger unabhängig sind von den ursprünglichen Eigenschaften der unorganischen Elemente, ist dies nicht immer gleich deutlich, und man hat vermuthet, dass darin eine Menge ungleicher organischer Körper ohne Samen, durch Zerstörung anderer organischer Materien, entstehen könnten, wie z. B. Schimmel, Schwamm u. a. m. Diese Produktion hat den Namen *Generatio aequivoca* bekommen, und es ist gewiss, dass es oft absolut unmöglich ist, einzusehen, wie manche von diesen Individuen durch andere von derselben Art hervorgebracht worden seien. Eine Menge organischer Materien, worin das Leben verlöscht ist, erzeugen, mit Wasser übergossen, in diesem kleine, mit Bewegung begabte Körper, die man nur mit stark vergrösserndem Microscope entdecken kann, und die eine Zeit lang sich zu bewegen fortfahren, worauf sie zu sterben scheinen und zuweilen durch andere ersetzt werden. Man hat sie Infusionsthierchen (*Infusoria*) genannt. Bisher hatte die Feinheit der Theile dieser kleinen Thiere sie einer näheren Forschung entzogen, und man hielt sie für Früchte einer Generatio aequivoca, die weder aus Eiern entständen, noch auch Organe zur weiteren Fortpflanzung hätten; nun aber hat Ehrenberg durch besser ausgeführte und gründlicher beurtheilte microscopische Forschungen erwiesen, dass diese Thiere Organe haben, und zwar nicht allein Organe zum Fangen und Verdauen ihrer Nahrung, sondern auch ganz gut entwickelte Generationsorgane, dass die

Anzahl der verschiedenen Arten von Infusionsthierchen nicht sehr gross ist, dass man dieselben Arten in verschiedenen Welttheilen wieder findet, und dass sie nicht in Flüssigkeiten entstehen, in welche ihrer Eier nicht gelangen konnten, dass also die Vorstellung ihrer Bildung ohne Eier nur dadurch entstanden ist, dass man nicht die Möglichkeit des Vorhandenseins der Eier einsah, und dass man die Anzahl der Arten dieser Thiere für unendlich hielt. — Ein scharfsinniger Naturforscher, Hornschuch, hat die Vermuthung angeregt, und sie selbst wahrscheinlich gemacht, dass das *primum germen* von einem dieser weniger ausgebildeten organischen Körper, es möge übrigens ein Samen oder ein von einem lebenden Individuum abgesonderter Theil sein, sich ungleich entwickele nach den verschiedenen Umständen, die während dessen darauf Einfluss haben, z. B. je nachdem es im Wasser oder in der Luft, und auf Kosten ungleicher Pflanzen- oder Thierstoffe vegetire, und dabei andere Formen und andere Lebenserscheinungen hervorbringe; so dass in diesen niederen Klassen, wo die Lebenskraft weniger selbstständig wirkt, die ungleiche Materie, auf deren Kosten das Leben unterhalten wird, wesentlich an der Bestimmung der Beschaffenheit des anwachsenden organischen Körpers Theil nehme. Diese Idee hat grosse Wahrscheinlichkeit für sich, und wird durch eine, zuerst von v. Humboldt beobachtete sehr interessante Thatsache unterstüzt, dass nämlich Pflanzen von einer unvollkommneren Ausbildung, welche in Gruben, wo sie nicht vom Lichte getroffen werden, ausschlagen, eine ungefärbte und der Form nach durchaus nicht wieder erkennbare Pflanze hervorbringen, welche, wieder an's Tageslicht gebracht, zerstört wird und stirbt, worauf aber aus derselben, durch den Einfluss des Lichts, von der Wurzel aus eine neue und richtig beschaffene Pflanze auftreibt.

Aber wir wollen die Entscheidung dieser Wahrscheinlichkeiten einer künftigen, mehr erweiterten Erfahrung überlassen und zur Beschreibung der Erscheinungen des Keimens zurückkehren. — Die Samen der Pflanzen gleichen darin den Eiern der Vögel, dass sie einen kleinen Punkt enthalten, von dem aus alle Erscheinungen von Leben beginnen, und der von einer vegetabilischen, mehr oder weniger voluminösen Masse umgeben ist, die zum Material für die Entwickelung

des lebenden Punktes bestimmt ist; auch sind sie von einer meistens dreifachen Haut zur Beschützung des Innern umgeben.

Jeder Samen hat ausserdem ein Zeichen von seinem Zusammenhange mit der Mutterflanze während ihres Wachsthums. Dieses Zeichen entspricht dem Nabel der Thiere, und hat daher bald den Namen Umbilicus, bald Cicatrix erhalten. Der lebende Punkt im Samen hat zwei Theile, der eine bestimmt zur Wurzel, Radicula, der andere zu der über der Erde sich befindenden Pflanze, Plumula. Dieselben können mitunter an grösseren Samen unterschieden werden, wie z. B. an Bohnen, an denen sich der Bau des Samens am leichtesten studiren lässt; bisweilen sieht man sie erst nach schon begonnenem Keimen ordentlich getrennt. Die zur ersten Nahrung der anfangenden Pflanze bestimmte organische Materie ist oft in mehrere Räume vertheilt, die während des Keimens getrennt werden. Diese nennt man dann Cotyledonen. Die Grasarten haben nur ein Cotyledon, die meisten Pflanzen haben zwei, aber einige, wie z. B. die Gartenkresse, haben bis zu sechs.

Damit die Erscheinungen von Lebensthätigkeit im ersten Keime beginnen, müssen unumgänglich drei Bedingungen erfüllt werden: 1) der Samen muss *Gelegenheit* haben, aus einer feuchten Umgebung eine gewisse Menge Wassers einzusaugen. 2) die Temperatur muss über 0° gehen, weil, wo das Wasser in fester Form ist, keine Erscheinungen von Leben möglich sind; sie darf aber auch nicht + 40° übersteigen, weil das anfangende Leben des Samens von einer höheren Wärme getödtet wird. Nach Versuchen von Edwards und Colin geht das Keimungsvermögen der Pflanzen nicht verloren, wenn sie in trockner Form einer Temperatur von — 40° oder + 70° ausgesetzt werden; aber bei + 75° ist es zerstört. Bei + 45° in feuchter Erde hört das Vermögen zu keimen ebenfalls auf, wiewohl die Samen eine Zeit lang im Wasser von + 50° liegen können, ohne dass dabei alle Körner das Vermögen verlieren, wiewohl es bei einigen der Fall ist. 3) Muss der Samen mit der Luft in Berührung sein. Es schwillt dabei der Samen allmälig auf, die Cotyledonen trennen sich, es bildet sich die Wurzel aus, dringt in die Erde, die Plumula zeigt Spu-

ren der ersten Blätter, strebt nach dem Lichte, treibt die Cotyledonen mit sich über die Erde, welche sich dann in das, was wir Herzblätter nennen, verwandeln und, nach der Ausbildung der ordentlichen Blätter, verwelken und abfallen.

Was wir von dem inneren Verlaufe hierbei kennen, ist Folgendes. Der Samen hat in seiner Bedeckung Kanäle, welche sich durch Haarröhrchenkraft mit Wasser füllen, womit alsdann, durch Mittheilung zu dem Innern, der ganze Samen aufschwillt. Alle Samen schwellen früher oder später im Wasser auf. Durch Alter erhärten öfters die Bedeckungen der Samen so, dass sie kein Wasser hindurchlassen. Es gelingt dann nicht selten durch Einweichen in Chlorwasser oder in, mit etwas Salzsäure versetztes Wasser, den Bedeckungen das Vermögen aufzuquellen, wieder zu geben, ohne das Leben des Samens zu zerstören. Mit Unrecht erklärte man diese Wirkung des Chlors aus einer Sauerstoff-Entwickelung. Inzwischen dürfen Samen beim Keimen nicht unter Wasser liegen, weil dieses aus ihnen Bestandtheile auszieht, welche in die neue Pflanze übergehen sollen. Nur Samen von Wasserpflanzen können, in Wasser gesenkt, keimen. Der Samen der Landpflanzen darf nur von einem feuchten Körper umgeben sein, welcher nicht verhindert, dass zu gleicher Zeit die Luft damit in Berührung komme. Ihre gewöhnlichste Umgebung ist die Erde, deren Feuchtigkeit der Samen einsaugt, aber Erde ist keine nothwendige Bedingung zum Keimen; es geht eben so gut vor sich, z. B. in feuchtem Löschpapier, auf einem feuchten Brett, auf der Oberfläche von Wasser schwimmend etc.; mit einem Wort die Umgebung des Samens mit Erde während des Keimens hat keinen anderen Einfluss auf das Keimen, als dass sie jene drei Hauptbedingungen verhindert oder zulässt. Alle anderen Ursachen des Fortfahrens desselben liegen in dem Samen selbst. — Indem das Wasser die organische Materie in den Cotyledonen durchtränkt, wird darin ein eigener chemischer Prozess erregt, der von Wärme-Entwickelung begleitet ist, und in der Bereitung der Nahrungsmittel für das beginnende Leben zu bestehen scheint. Die Produkte von diesem Prozesse sind vermuthlich nach der ungleichen Beschaffenheit der Materie in den Cotyledonen veränderlich. Wir wissen darüber nur etwas bei den stärke-

haltigen Samen der Gräser. Indem Wasser in den Samen eindringt, bildet sich eine Auflösung seiner in Wasser löslichen Bestandtheile, wobei, durch noch unbekannte Ursachen, in dieser Lösung eine merkwürdige Substanz entsteht, die in dem ungekeimten Samen nicht enthalten ist, und die man Diastas genannt hat. Sie besitzt die Eigenschaft, mit Beihülfe einer gewissen Temperaur, den im Samen enthaltenen Vorrath von unlöslicher Stärke allmählig theils in ein lösliches Gummi, theils in Zucker zu verwandeln, welche nun aufgelöst und als Nahrungsstoffe in die entstehende Pflanze eingeführt werden können, so dass sich die Materie in den Cotyledonen mit jedem Tage verändert, während die Radicula und die Plumula auf ihre Kosten an Grösse zunehmen.

Man hat beobachtet, dass Samen, welche mit Feuchtigkeit durchtränkt und auswendig nass in einem eingeschlossenen Raume, z. B. auf dem Boden eines Weinglases, keimen, zuweilen den Geruch nach Essigsäure geben, und ein in dem Glase aufgehängtes Lackmuspapier bleibend röthen, und Becquerel gibt an, bei dem Keimen von Rübsamen so viel von dieser Säure gesammelt zu haben, dass er sie mit Basen verbinden und als Essigsäure erkennen konnte. Indessen ist es nicht ganz sicher, dass diese Säure eine Folge des Keimungsprozesses sei. Sie kann vielleicht auch eine Folge von Gährung sein, entstanden durch den Zuckergehalt, der sich in dem die Samen durchtränkenden Wasser aufgelöst hat, und welcher dabei zuerst in Weingährung, und hernach in saure Gährung übergegangen ist. Edwards und Colin fanden, dass Wasser, auf welchem man Samen schwimmend keimen lässt, nicht allein Zucker auszieht, sondern auch deutlich den Geruch einer in Weingährung befindlichen Flüssigkeit annimmt, und dass sich später Essigsäure darin bildet. Matteucci dagegen gibt an, dass wenn das Wasser, womit keimender Samen durchfeuchtet wird, etwas Alkali, selbst Ammoniak, enthält, die Samen viel rascher keimten, was wohl der Eigenschaft des Alkalis, die Säure zu binden, zuzuschreiben sei, indem er zugleich gefunden habe, dass freie Säure in diesem Wasser sehr hinderlich auf das Keimen wirke und es selbst ganz unterbreche, wenn die Menge der Säure vermehrt würde; und Essigsäure wirke hierbei wie andere Säuren.

Ob das Wasser dabei noch etwas anderes als die Verwandlung der festen Stoffe des Samens in Auflösungen und dadurch den Zustand, wirksam zu werden, bewirkt, ob sich z. *B.* die Pflanze mit seinen Bestandtheilen vereinigt und dieselben, aus der binären Verbindung im Wasser, in ternäre Verbindungen versetzt, ist unbekannt; aber letzteres ist, nach dem, was ich später erwähnen werde, unwahrscheinlich.

Samen, welche in atmosphärischer Luft keimen, verändern nicht in einem bestimmbaren Grade das Volumen dieser Luft; dagegen aber verändern sie ihre Beschaffenheit, ganz auf dieselbe Art, wie sie z. B. durch das Athmen der Thiere verändert wird, so dass ein Theil ihres Sauerstoffgases in Kohlensäuregas verwandelt wird, wobei es bekanntlich sein Volumen nicht verändert. Folglich vermindert sich während des Keimens unaufhörlich der ursprüngliche Kohlenstoffgehalt des Samens, während der Sauerstoff- und Wasserstoff-Gehalt der Bestandtheile unvermindert in den sich entwickelnden Keim einzugehen scheint. Diese Ausscheidung von Kohlenstoff, welche die Gegenwart des freien Sauerstoffs in dem umgebenden Medium erfordert, scheint eine wesentliche Grundbedingung für alle Lebenserscheinungen in allen Klassen organischer Wesen zu sein. Mit ihrer Unterdrückung wird auch alle Fortdauer von Leben verhindert; wird daher die den keimenden Samen umgebende Luft bis zu einem gewissen Grade ihres Gehaltes an Sauerstoffgas beraubt, oder mit viel Kohlensäuregas vermischt, so hört das begonnene Keimen auf und der Samen stirbt.

Versucht man, bei Beobachtung aller im Uebrigen dem Keimen günstigen Umstände, den Samen im luftleeren Raume, in Wasserstoffgas, Stickgas, Kohlensäuregas u. s. w. keimen zu lassen, so tritt kein Zeichen von Leben ein, sondern die aufgequollenen Samen fangen zuletzt an, andere Prozesse zu erleiden, wobei sie zerstört werden und alles Leben verlischt. Dagegen keimen sie sehr gut in Sauerstoffgas. Diese Ausscheidung von Kohlenstoff macht, dass das kleine erste Produkt des Keimens weniger feste Materien enthält, als der Samen. Th. de Saussure trocknete und wog Erbsen, liess sie hierauf in Wasser keimen und trocknete dann nach 3 Tagen die gekeimte Saat; er fand nun, dass sie 4²/₅ Procent an Gewicht verloren hatten, wovon nicht

völlig ein Procent von der Luft aufgenommener Kohlenstoff war. Die übrigen 3²/₃ Procent, welche de Saussure für während des Keimens gebildetes Wasser ansah, waren vermuthlich der Unterschied im Wassergehalt zwischen den trocknen Erbsen vor dem Keimen, die nicht ohne Zerstörung des Lebens vollkommen ausgetrocknet werden konnten, und zwischen der durch das Trocknen getödteten Saat. Im Uebrigen hat Th. de Saussure ausführliche Versuche über die Wirkung keimender Samen sowohl auf atmosphärische Luft, als auf andere Luftarten angestellt. Er fand, dass es keine allgemeine Regel für die dabei stattfindenden Veränderungen der Luft giebt, besonders in Hinsicht der relativen Proportionen von Sauerstoffgas, welches dabei verschwindet, und der Kohlensäure, welche dabei entwickelt wird. Bei Waizen und Roggen scheint das Sauerstoffgas vollständig durch Kohlensäuregas ersetzt zu werden; bei den kleinen weissen Bohnen wird mehr Kohlensäuregas entwickelt, als Sauerstoffgas absorbirt, bei anderen Samen findet das Gegentheil statt. Diese Unterschiede findet man sogar bei denselben Samenkörnern, in dem Maase als das Keimen mehr oder weniger vorgeschritten ist, wie z. B. bei den Lupinen; in der ersteren Epoche ist die Kohlensäure-Bildung grösser als die Verschluckung von Sauerstoffgas, in der letzten ist das Verhältniss umgekehrt. Es ist also leicht einzusehen, dass zwischen beiden eine Zeit liegt, wo die Absorption des einen Gases und die Entwickelung des anderen einander ersetzen, woraus die vielen Widersprüche in den früheren Angaben über dieses Verhalten erklärbar sind. Geht dagegen das Keimen in Sauerstoffgas vor sich, so wird von diesem stets mehr absorbirt, als der entwickelten Kohlensäure entspricht. In Stickgas keimen Samen nicht; kommen sie aber im aufgequollenen Zustand hinein, so entwickeln sie etwas Kohlensäuregas, ohne deshalb abzusterben, was jedoch bei längerem Verweilen darin unausbleiblich geschieht. Es hat also fast den Anschein, als gehöre die Entwickelung von Kohlensäure zu diesem Lebensprozess, so dass bei Mangel von Sauerstoffgas in der umgebenden Luft Kohlensäure entwickelt, im entgegengesetzten Falle aber der Kohlenstoff auf Kosten der umgebenden Luft oxydirt werde. Der Umstand, dass die Samen zu Anfang und zu Ende des Kei-

mens auf die Luft ungleich wirken, ist dadurch erklärbar, dass so lange der Samen sich nur erst zu öffnen angefangen hat, eine zu kleine Oberfläche mit der Luft in Berührung steht, um auf diese Weise den Kohlenstoff oxydiren zu können, hat er sich aber entwickelt, so ist eine für die Oxydation des Kohlenstoffs hinreichend grosse Oberfläche vorhanden. Bei allem Keimen in atmosphärischer Luft verschwindet Stickgas; das Verhältniss ist veränderlich, in gewissen Fällen verschwindet viel, in anderen sehr wenig. Diese Absorption möchte nicht blos der Porosität zuzuschreiben sein, denn die Samen waren vorher hinreichend lange der Luft ausgesetzt, und die Absorption schreitet mit dem Keimen fort. Je grösser indessen der Sauerstoffgehalt in der Luft ist, worin das Keimen vor sich geht, um so mehr nimmt die Stickgas-Absorption ab. Erbsen, welche in einer Luft keimten, welche halb aus Sauerstoffgas bestand, nahmen nur eine äusserst geringe Menge Stickgas auf.

Der unmittelbare Einfluss der Sonnenstrahlen ist dem Keimen nachtheilig. Ueberall finden wir in der Natur, dass die ersten Lebenserscheinungen organischer Wesen im Dunkeln ihren Anfang nehmen, und dass sie erst nach einer gewissen Entwickelung den Einfluss des Lichts suchen und bedürfen. Auch haben dies die Versuche bestätigt. Samen, unter übrigens günstigen Umständen, dem unmittelbaren Einfluss der Sonnenstrahlen ausgesetzt, sterben ohne zu keimen. Dem zerstreuten Lichte ausgesetzt, keimen sie zwar, aber bedeutend langsamer als die, welche, unter übrigens gleichen Umständen, im Dunkeln gelassen werden. De Saussure hat aus seinen Versuchen geschlossen, dass die Ursache hiervon in der wärmeerregenden Kraft der Sonnenstrahlen liege, weil, wenn das Sonnenlicht durch Media geht, welche einen grossen Theil der wärmenden Strahlen zurückhalten, sein Einfluss in demselben Verhältnisse weniger schädlich ist. In diesem Falle gleicht die Wirkung der Sonnenstrahlen auf Samen, der bleichenden Wirkung, welche sie auf Pflanzenfarben ausüben, die in wenigen Augenblicken mit einer gewissen höheren Temperatur, welcher man den gefärbten Körper aussetzt, nachgeahmt werden kann. Wärme, bis zu einem gewissen Grade, befördert sonst das Keimen, so wie sie alle Lebensprozesse beschleunigt. Dieselben Samen

keimen bedeutend schneller in warmen Klimaten, oder in einer künstlich erwärmten Erde, als in kälteren Klimaten und ohne fremde Erwärmung.

Die in den Cotyledonen bereiteten Nahrungsmittel werden von der Radicula aufgenommen, von der kleine Gefässe ausgehen und sich in jenen verlieren. Dagegen aber findet sich keine Gemeinschaft zwischen jenen und der Plumula, welche folglich von der ersten Lebensperiode an alle ihre Nahrung durch die Wurzel aufnimmt.

Bei dieser Ausbildung der Pflanze verdient ein Umstand alle Aufmerksamkeit, dass sich nämlich die Wurzel immer nach unten, und die Plumula nach oben entwickelt. Obgleich dies wohl ebenfalls, wie alle andere Erscheinungen des Lebens, auf den eigenen Wirkungen der Lebenskraft beruht, so suchte man doch ausfindig zu machen, durch welchen Umstand dies hauptsächlich bedingt werde; denn bestände diese Erscheinung blos darin, dass die Pflanze und die Wurzel nach entgegengesetzten Richtungen gingen, so müsste die Ursache nur in der Organisation der Pflanze gesucht werden; da sie aber dabei ihre Wurzel mehr oder weniger gerade nach dem Mittelpunkte der Erde, und ihren Stamm nach der entgegengesetzten Seite führt, so hat auch ohne Zweifel der Einfluss allgemeiner Kräfte Theil daran. Man sah, dass z. B. ein Baum, welcher auf der obersten Fläche einer alten Mauer aufgewachsen war, hier bald nicht mehr Nahrungsstoff genug fand, und eine Wurzel nach und nach gerade von oben herunter sandte. Während dessen blieb der Baum im Wachsen stehen, die Wurzel nahm an Länge und Dicke zu, bis sie nach Verlauf von mehreren Jahren zur Erde gelangte, sich darin verästelte, und dem Baume neue Nahrung und frischen Zuwachs gab. Um auszumitteln, ob die Gravitation an diesen Erscheinungen Theil habe, versuchte Knight, Bohnen keimen zu lassen, die an einem horizontalen, durch ein Wasserrad in Bewegung gesetzten Rade befestigt waren. Die Bohnen wurden mit hinlänglichem Wasser versehen, sie keimten und schlugen aus. In diesem Zustande wirkte die Centrifugalkraft auf dieselben durchaus so wie die Gravitation auf die in Ruhe befindlichen Samen, und er fand dabei, dass die Wurzel der Richtung der Centrifugalkraft folgte und nach aussen ging, während die Kronen

der Pflanzen die entgegengesetzte befolgten und zuletzt im Mittelpunkte des Rades zusammenkamen. Als sich das Rad bei einem anderen Versuche mit einer geringeren Geschwindigkeit bewegte, so wurde der Einfluss der Gravitation nicht überwunden, sondern die Pflanze nahm dann ihre Richtung in einem Mittel zwischen der Wirkung der Gravitation und der der Centrifugalkraft, so dass die Wurzel nach aussen und unten, und der Stengel nach innen und oben ging.

Duhamel legte keimende Bohnen und Kastanien in Röhren von passendem Durchmesser, umgab sie darin mit Erde und hing sie verkehrt, d. h. mit der Wurzel nach oben und der Plumula nach unten, auf. Da die Plumula keinen Weg fand, zu Tage zu kommen, so rollten sich beide, Radicula und Plumula, spiralförmig um den Samen auf.

Sobald die Cotyledonen zu Tage kommen, nehmen sie die Gestalt von Blättern an, die Herzblätter, die Wurzel nährt sich nun aus der Erde, und die Herzblätter verrichten dann, in Berührung mit der Luft, die Funktionen der noch unvollkommen entwickelten, eigentlichen Blätter, bis sich die letzteren hinlänglich ausgebildet haben, wo dann die Herzblätter verwelken und abfallen. Werden sie sehr vor der Zeit weggenommen, so stirbt die schon entstandene Pflanze, und werden sie näher an der Periode, wo sie von selbst abfallen, weggenommen, so bleibt sie zwar am Leben, aber ihre Ausbildung wird sehr bedeutend verzögert.

Das Wachsen und die durch die Wirkungen der Pflanze auf Erde, Wasser und Luft hervorgebrachten Erscheinungen.

Ehe die Cotyledonen die Gestalt von Blättern angenommen haben, wächst vorzüglich die Wurzel; so wie sie aber in der Luft eine grüne Farbe bekommen haben, fängt auch die Plumula sich lebhafter zu entwickeln an. Die Ausbildungsperiode der Pflanzen ist im Uebrigen ein für Jeden so bekannter Gegenstand der Erfahrung, dass jede Beschreibung davon überflüssig wäre. Ich brauche nur zu erwähnen, dass diejenigen Theile, welche sich sowohl im Stamme als in der Wurzel ausbilden, sind: Im Innersten ein häutiges

Gewebe, bei ungleichen Pflanzen von verschiedenem Umfang, welches den Namen Mark (*Medulla*) erhalten hat, und dessen Bestimmung man nicht kennt. Es scheint hauptsächlich bei der noch jungen Pflanze ein wirksames Organ zu sein, weil es mit der Zeit ohne Nachtheil für das Leben der Pflanze zerstört wird, und es oft künstlich ausgetrieben worden ist, ohne dass dadurch nachtheilige Folgen für das Gewächs einzutreffen schienen. Auf das Mark folgt der holzige Theil, das Holz (*Lignum*), welches bei ungleichen Gewächsen von ungleicher mechanischer und vielleicht ungleicher chemischer Beschaffenheit ist. Dieser Theil ist in seinem lebenden Zustande mit einer unzähligen Menge longitudineller, mehr oder weniger regelmässig ausgebildeter Röhren durchzogen, und ist im Ganzen eine poröse, beständig mit Flüssigkeiten erfüllte Masse. Ueber dem Holze liegt eine weiche und feuchte, mit Gefässen und Flüssigkeiten erfüllte Haut, welche den Namen Splint (*Alburnum*) erhalten hat, und zu äusserst über dieser ist die Pflanze mit einer mehr oder weniger dicken Bedeckung, der Rinde (*Cortex*) umgeben. Dieselbe ist vorhanden, um vor äusserer Beschädigung und vor Einwirkung von Luft und Wasser zu schützen, und zugleich oft, um die Ausdünstung der Flüssigkeiten von innen zu verhindern. — Bei den Bäumen und Sträuchern, welche nur die Blätter jährlich wechseln, deren holziger Stamm mit seinen Aesten und Zweigen sich aber erhält, vermehrt sich das Holz beständig auf der Oberfläche auf die Weise, dass der Splint, nachdem er im Frühling und Anfang des Sommers seine vegetabilischen Verrichtungen vollbracht hat, allmählig in Holz übergeht, während sich auf der inneren Seite der Rinde neuer Splint bildet; dadurch entstehen bei gewissen Holzarten, z. B. den Tannen und Fichten, sehr sichtbare concentrische Ringe, welche Jahrringe genannt werden, und deren Anzahl gewöhnlich ziemlich sicher das Alter des Baumes anzeigt, während ihre ungleiche Breite und ihre ungleichen Abstände unter einander zeigen, in welchem Grade die verschiedenen Jahre für die Vegetation günstig waren. Obgleich die innere Rinde voller Säfte ist und beständig mit dem Baume wächst, so ist dies doch nicht in demselben Grade mit der äuseren der Fall, die nach und nach zu einer trockenen und todten Umgebung

wird, und mit der Zeit berstet, in dem Maase nämlich, als sie zur Umschliessung des beständig dicker werdenden Stammes zu enge wird.

Sowohl der Stamm als die Wurzel breiten sich in Aeste aus, welche im Allgemeinen bei Bäumen und Sträuchern unregelmäsig sind, so dass sich ihre Vertheilung bei den verschiedenen Individuen nie einander ähnlich ist. Diese Vertheilung der Aeste über der Erde hängt von zufälligen, nicht so leicht aufzufindenden Ursachen ab. Die Verästelung der Wurzel dagegen beruht auf dem Zutritt der Nahrung in der Erde. Wo diese häufig vorhanden ist, verästelt sich die Wurzel innerhalb eines kleinen Umkreises in kleinen Abtheilungen; wo sie sparsam ist, schiesst sie länger aus und geht durch grössere Erdmassen, um aus der Entfernung aufsammeln zu können, was ihr in der Nähe fehlt.

Das Ende eines jeden Zweiges und eines jeden Stammes ist aus im Auswachsen befindlichen Theilen und nach für das Jahr beendigter Vegetation aus einer Knospe gebildet, die bei der nächsten Frühlingssonne auswächst, und *Blätter* oder Laub, und an einigen Stellen *Blüthen* und *Früchte* bildet. Die Blätter schiesen, nach der übereinstimmenden Meinung der Pflanzenanatomen, aus dem Splinte, mit dessen Gefäsen sie in Gemeinschaft stehen, und bei dessen endlicher Verwandlung in Holz sie abfallen, hervor.

Die Pflanzen nehmen das Material zu ihrem Wachsthum aus der Erde und der Luft, welche beide für sie gleich unentbehrlich sind. Zu Anfange des Frühlings, ehe noch grüne Theile der Gewächse gebildet sind, schöpfen sie ihre Nahrung nur aus der Erde durch die Wurzel. Selbst der erdartige Theil des Bodens scheint dabei keinen anderen als nur einen mechanischen Einfluss auf die Pflanze zu äussern; die in der Erde befindlichen, allmählig verwesenden Pflanzen-Ueberreste des vorigen Jahres bilden das Nahrungsmittel, welches dann von den Wurzeln aufgenommen wird. Aber ohne Wasser geht keine Vegetation vor sich, die Erde muss daher beständig feucht sein, wenn die Pflanzenwurzeln etwas daraus sollen aufnehmen können. Diese Feuchtigkeit löst da kleine Mengen der in der Erde befindlichen auflöslichen Stoffe auf, welche von der Wurzel aufgesogen und durch dieselbe in den über der Erde befindlichen Theil des Baumes

oder Gewächses hinaufgeführt werden. Wie das Mechanische dieser Einsaugung vor sich geht, ist schwer zu sagen. Die Wurzel hat keine anderen sichtbaren Oeffnungen, als ihre Porosität, gleich wie alle Pflanzenmaterien. Schneidet man die äusserste Spitze einer Wurzel ab, so verlängert sie sich nicht mehr, sondern es nehmen statt dessen die Seitenäste zu, zum Beweis, dass das Ende einer jeden Wurzelfaser einen für einen gewissen Endzweck eingerichteten Bau habe, welche Bestimmung nicht mehr von der neuen Endfläche erfüllt wird, die abstirbt und zusammentrocknet. Man hat sich das Einsaugungsvermögen der Wurzel aus der Haarröhrchenkraft poröser Körper, d. h. aus der Kraft erklärt, wodurch eine sehr feine Glas- oder sogenannte Haarröhre, in eine Flüssigkeit gestellt, diese Flüssigkeit weit über ihren äusseren Stand in die Röhre hinaufzieht. Diese Kraft mag wohl hierbei mitwirkend sein, aber allein kann sie nicht dieses Einsaugungsvermögen ausmachen, denn mit derselben starken Kraft, womit die Haarröhrchen Flüssigkeiten einsaugen, halten sie dieselben auch zurück; aber die Wurzel gibt sie beständig wieder auf eine solche Weise ab, dass sie in den Gewächsen hinauf getrieben und bis in die äussersten Theile derselben fortgetrieben werden.

Nur aufgelöste Stoffe können auf diese Weise in die Pflanzen gebracht werden. Gewissen Auflösungen ausgesetzt, absorbiren die Wurzeln die in denselben aufgelösten Körper in einem anderen Verhältnisse zum Wasser, als worin sie in der Auflösung enthalten sind, besitzen aber gleichwohl nicht das Vermögen, vorzugsweise die für die Pflanze brauchbaren Stoffe aufzunehmen, sondern es ist sehr häufig der Fall, dass die schädlichsten in grösserer Quantität aufgenommen werden. Pflanzen, welche mit gefärbtem Wasser, mit Dinte und dergleichen begossen werden, saugen die Farbe mit dem Wasser auf, und man kann so nach einigen Tagen durch Dissection der Pflanze das Aufsteigen der Flüssigkeit verfolgen. Gewisse, in dem zum Begiessen der Pflanzen dienenden Wasser aufgelöste Stoffe unterhalten das Pflanzenleben sehr gut, andere zerstören es gänzlich. Wir besitzen hierüber recht interessante Versuche von de Saussure. Er liess mit ihren Wurzeln versehene Stöcke von Polygonum persicaria und von Bidens canabina in Auf-

lösungen von folgenden Stoffen wachsen: Chlorkalium, Kochsalz, salpetersaurer Kalkerde, schwefelsaurem Natron (verwittertem), Salmiak, esssigsaurer Kalkerde, schwefelsaurem Kupferoxyd, Zucker, arabischem Gummi, Dammerde-Extract. Jede dieser Substanzen war in 100 Mal so viel Wasser aufgelöst, ausgenommen die letzte, wovon 4 Th. in 100 Th. Auflösung enthalten waren.

Das Polygonum fuhr fünf Wochen lang fort (der Versuch wurde nicht länger fortgesetzt) in den Auflösungen von Chlor-Kalium und -Natrium, von schwefelsaurem Natron, von salpetersaurer Kalkerde und von Humusextract zu wachsen, seine Wurzeln zu entwickeln und zu gedeihen. In der Salmiak-Auflösung lebte die Pflanze, aber abzehrend und ohne Wurzeln auszuschlagen. In der Auflösung von Gummi und essigsaurer Kalkerde verwelkte sie nach 10 Tagen, und starb nach 3 Tagen in der Auflösung von Zucker und der von schwefelsaurem Kupferoxyd. Die Bidens zeigte dasselbe Verhalten, aber in kürzeren Perioden.

Um zu bestimmen, ob diese Auflösungen unverändert aufgenommen würden oder nicht, stellte er mehrere Stöcke dieser Pflanzen in Auflösungen der genannten Salze, und nachdem nach der Vegetation von einigen Tagen ungefähr die Hälfte der Flüssigkeit aufgesogen war, untersuchte er den Salzgehalt in der übrig gebliebenen, und fand dann, dass von 100 Th. Salz, welche sich in der ganzen Auflösung fanden, die Pflanze mit der aufgesogenen Hälfte der Flüssigkeit aufgenommen hatte von

	Polygonum.	Bidens.		Polyg.	Bid.
Chlorkalium	14,7	16	Essigsaurem Kalk	8	8
Chlornatrium	13,0	15	Schwefels. Kupfer	47	48
Salpeters. Kalk	4,0	8	Zucker	29	8
Schwefels. Natron	14,4	10	Gummi	9	32
Salmiak	12,0	17	Humusextract	5	6

Man findet also hier, dass die Pflanzen ungleiche Mengen, aber am meisten von den schädlichsten Stoffen aufnahmen; de Saussure erklärt dies daraus, dass die schädlicheren Stoffe bald das Vermögen der Pflanzen, dieselben auszuschliessen, zerstörten, worauf die Auflösung geradeweg aufgesogen würde, statt dass bei den übrigen das Wasser

fortwährend in einem grösseren Verhältnisse, als das darin aufgelöste Salz, aufgenommen werden könnte.

De Saussure versuchte ferner, die erwähnten Pflanzen in eine Portion Wassers zu setzen, welches mehrere Salze zu gleichen Theilen aufgelöst enthielt, und nach der Vegetation von einiger Zeit die übriggebliebene Auflösung zu untersuchen. Eine jede Auflösung enthielt ein Procent von einem jeden der aufgelösten Salze.

		v. Polygonum	v. Bidens.
1	Wasserfreies schwefelsaures Natron, absorbirt	11,7	7
	Kochsalz	22	20
2	Wasserfreies schwefelsaures Natron	12	10
	Chlorkalium	17	17
3	Essigsaure Kalkerde	8	5
	Chlorkalium	33	16
4	Salpetersaure Kalkerde	4,5	2
	Salmiak	16,5	15
5	Essigsaure Kalkerde	31	35
	Schwefelsaures Kupferoxyd	34	39
6	Salpetersaure Kalkerde	17	
	Schwefelsaures Kupferoxyd	34	
7	Schwefelsaures Natron	6	13
	Kochsalz	10	16
	Essigsaure Kalkerde	0	0
8	Gummi	26	21
	Zucker	34	46

Die ungleiche Menge, in welcher diese Salze absorbirt wurden, zeigt also ein bestimmtes Vermögen der Wurzel an, in der Flüssigkeit, worin sie absorbirt, einen Ueberschuss von Bestandtheilen ausgeschlossen zu halten, ein Vermögen, welches im Stengel fehlt; denn werden die Wurzeln abgeschnitten und der Stengel dann in eine Flüssigkeit gesteckt, so wird diese ohne vorhergegangene Veränderung so wie sie ist und alle Salze gleich absorbirt. Indessen ist dieser Schluss späterhin durch andere Versuche modificirt worden. Nach neueren Versuchen besitzt die Wurzel ein anderes Vermögen, nämlich Substanzen auszusondern, welche für die Anwendung der Pflanze nicht geeignet sind, und wenn die Erscheinungen, welche

welche in den vorhergehenden Versuchen nur der Absorption der Pflanze zugeschrieben werden, aus Absorption und Excretion zusammengesetzt sind, so kann die letztere in wesentlichem Grade dazu beigetragen haben, dass aus der Pflanze eine gewisse Substanz in einem grösseren Verhältniss ausgesondert wurde, als eine andere. Dadurch wird dieses Auswählungsvermögen der Wurzel weniger sicher erwiesen, und es sind neue, mit besonderer Rücksicht auf das Excretionsvermögen angestellte Versuche erforderlich, ehe eine solche Auswahl angenommen werden kann.

Decandolle hat nachgewiesen, dass wirklich die Pflanzen durch ihre Wurzeln Substanzen, die für sie unanwendbar sind, und in ihre Flüssigkeiten eingeführt wurden, aussondern, welche Substanzen dann in der Erde bleiben, für sie selbst nicht eher brauchbar, als bis sie durch einen Verwesungsprozess umgeschaffen sind, aber sehr oft mit Vortheil anwendbar von anderen Pflanzen. Daher die Erfahrung in der Landwirthschaft, dass man nicht mit Vortheil von derselben Getreiderart zwei Erndten nach einander auf demselben Boden machen kann, daher die Vortheilhaftigkeit der Wechselwirthschaft, und daher auch der Umstand, dass gewisse Pflanzen mehr gedeihen neben gewissen anderen, als an den übrigen Stellen. Ueber dieses, für den rationellen Landwirth so wichtige Verhältniss hat Macaire einige entscheidende Untersuchungen angestellt. Er liess einige starke Pflanzen von Chondrilla muralis, deren Wurzeln er sehr rein gewaschen hatte, 8 Tage lang in Wasser wachsen; während dieser Zeit hatte das Wasser allmählig eine gelbliche Farbe, einen opiumartigen Geruch und bitteren Geschmack angenommen, es fällte basisches essigsaures Bleioxyd, trübte die Leimauflösung, und die Pflanzen fingen allmählig darin an abzusterben, wenn es nicht umgewechselt wurde. Nun nahm er andere Exemplare von derselben Pflanze, schnitt sie an der Wurzel ab, und liess die Wurzel in einem, und die Stengel in einem anderen Glas mit Wasser stehen. Die letzteren wuchsen und blühten; aber in dem Wasser von keinem Glase wurden die Substanzen gefunden, welche bei dem ersten Versuch die ganze Pflan e ausgesondert hatte, zum Beweise, dass dazu ein organischer Prozess erforderlich war, und dass es nicht in einer blosen Ausziehung der Bestand-

theile der Pflanze vermittelst des Wassers begründet war. Bei einer ganzen Pflanze von Phaseolus vulgaris, die er am Tage in einem, und in der Nacht in einem anderen Gefässe vegetiren lies, ergab es sich, dass die Excretion sowohl bei Tage als bei Nacht, jedoch bedeutend stärker in der Nacht, statt fand. Die Excretion wird sogar vermehrt, wenn man die Pflanze am Tage in einen dunkeln Raum stellt. Das Wasser bekam eine gelbe Farbe und neue Exemplare vegetirten nicht mehr darin; wurden aber ganze Pflanzen von Roggen oder Waizen in dasselbe Wasser gesetzt, so gedeihten sie stark darin und absorbirten nach und nach die gelbfärbende Materie aus der Flüssigkeit, so dass diese allmählig wieder farblos wurde. Eine andere Pflanze, Mercurialis annua, lies er mit einem Theil ihrer Wurzelfasern theils in einer schwachen Auflösung von Bleizucker, theils in Kalkwasser, und mit dem anderen Theil in reinem Wasser stehen. Nachdem die Pflanze auf diese Weise einige Tage lang vegetirt hatte, fand sich in dem Wasser bei dem einen Versuche Bleisalz, und bei dem anderen Kalksalz excernirt; und als er eine Pflanze zuerst in Wasser vegetiren liess, welches ein wenig Bleizucker aufgelöst enthielt, sie darauf heraus nahm, gut abwusch und in reinem Wasser vegetiren liess, so fing sie bald an, in diesem letzteren Bleisalz abzusondern.

Es wird ein ganz neues Feld für die vegetabilisch chemische Untersuchung, zu bestimmen, welche Substanzen es sind, die von den Pflanzen ausgesondert werden; vielleicht werden sie nach den verschiedenen Pflanzenarten sehr verschieden sein.

Wenn irgend ein Umstand die rein unorganischen Bestandtheile der Erde auflöslich macht, so folgen sie ebenfalls mit der von der Wurzel aufgenommenen Flüssigkeit, und dadurch kann das Erdreich, worin die Pflanzen fortkommen, einen chemischen Einfluss auf die Vegetation zu haben scheinen. Daher fand de Saussure die Asche von Fichten, welche auf Granitboden gewachsen waren, bedeutend verschieden von Fichten, welche in Kalksteingegenden gewachsen waren. Aber dies ist doch wohl mehr eine Zufälligkeit. Ich werde, bei Erwähnung der Pflanzen-Asche, die Versuche anführen, welche zu beweisen scheinen, dass die unorganische

Erdmasse hauptsächlich zur Abgebung der die Asche bildenden Stoffe beitrage.

Aber es ist nicht allein die Flüssigkeit in der Erde, welche auf die Wurzel Einfluss hat. Auch der Theil der *Atmosphäre*, welcher hier eindringt, äussert darauf einen *bestimmten* Einfluss. De Saussure nahm einige junge Kastanien-Schösslinge mit ihrer Wurzel, und stellte sie so, dass der Stamm selbst durch den verschlossenen Tubus einer Glasglocke ging und in freier Luft stand. In der Glocke wurde die Wurzel von einem Glas umgeben und nur ihre Spitze tauchte in Wasser. Enthielt die Glocke atmosphärische Luft, so vegetirte der Kastanienbaum so lange, als der Versuch fortgesetzt wurde. In Wasserstoffgas und Stickgas starb er nach 14 Tagen, und in Kohlensäuregas schon nach einer Woche. Dieser Umstand scheint zu zeigen, dass der *heilsame* Einfluss der Lockerheit der Erde auch auf dem *Zutritt* der Luft beruhe, und nicht allein auf der grösseren Leichtigkeit, womit sich die Wurzeln darin ausbreiten können.

Marcet d. j. hat gezeigt, dass Mineralstoffe, welche für Thiere Gifte sind, es auch für Pflanzen sind, z. B. arsenige Säure, Quecksilberchlorid, Blei- und Kupfersalze, wenn mit ihrer Auflösung in Wasser die Pflanzen begossen werden. *Was man* aber weniger vermuthet haben würde, ist, dass vegetabilische Gifte für Thiere es auch für Pflanzen sind, wie z. B. die Extracte von Opium, Krähenaugen, Kockelskörnern, Belladonna, Cicuta, Digitalis, ferner Kirschlorbeerwasser, Blausäure, Alkohol u. a. Sehr häufig zeigt sich die Wirkung des Giftes zuerst an dem Blattstiele, der sich in der Mitte krümmt, worauf das Blatt verwelkt und die ganze *Pflanze* stirbt.

Auch gasförmige Stoffe können auf die Pflanzen nachtheilige Einflüsse ausüben. Turner und Christison haben gefunden, dass eine Beimischung von ½ Procent schwefliger Säure in der Luft in weniger als 3 Stunden das Absterben der Pflanzen verursacht. Im Allgemeinen sind Chlor und die sauren Gase nachtheilig, aber nur wenn sie in grösserer Menge vorhanden sind, und die Blätter fangen von der Blattspitze an abzusterben. Von Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas können sie schon einige Procente vertragen. Bei diesen Gasen geht das Absterben der Blätter von den Blatt-

stielen aus. Cyangas macht schon zu einigen Hunderttheilen die Luft schädlich. Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas und Stickoxydulgas dagegen scheinen den Pflanzen nicht nachtheilig zu sein.

Die Wurzel sendet die aufgesogenen Flüssigkeiten, welche nun Saft, *sevum*, genannt werden, schnell zum Stengel oder Stamme, welcher ihn dann in alle Theile der Pflanze verschickt, um aus den darin aufgelösten festen Materien beim Auswaschen die neuen zu bilden. Dieses Forttreiben der Flüssigkeiten geschieht mit einer sehr bedeutenden Kraft. Hales fand, dass sie bei einer Weinranke, welche in der Periode, wo die Bewegung des Saftes am stärksten ist, abgeschnitten war, einer Quecksilbersäule von 0,825 Meter Höhe (33½ Zoll?) das Gleichgewicht hielten. Man hat viel nach den Gefässen gesucht, welche dieselben führen, ohne aber mit einiger Sicherheit mehr bestimmen zu können, als dass sie in dem Holze liegen, und dass die Bewegung des Saftes von der Wurzel nach den Extremitäten geht. Der Mechanismus, wodurch der Saft fortgetrieben wird, ist ebenfalls der Gegenstand vieler Forschungen gewesen, ist aber hier, gleichwie in den Capillargefässen der Thiere, völlig unbekannt. Es bedarf gewiss nicht vielen Nachdenkens, um zu finden, dass er in auf einander folgenden Erweiterungen und Zusammenziehungen bestehen müsse, aber diese Bewegung hat nicht genügend nachgewiesen werden können, und man hat sich keine wahrscheinliche Vorstellung von dem Mechanismus machen können, welcher bewirkt, dass der Saft immer ununterbrochen dieselbe Richtung nimmt, weil die Contractionen ohne eine solche ihn nach allen Richtungen gleich auspressen müssten. Man hat vermuthet, es könnten die Gefässe mit Klappen, ungefähr von derselben Einrichtung wie in den Venen der warmblütigen Thiere, versehen sein; aber die Unrichtigkeit dieser Vermuthung wird ganz entscheidend durch den Versuch bewiesen, wenn man einen jungen Baum umkehrt, die Krone in die Erde eingräbt und die Wurzel in der Luft lässt, wobei die Zweige der ersteren Wurzel werden und den Saft in entgegengesetzter Richtung nach den ehemaligen Wurzeln treiben, welche Knospen bekommen und Blätter ausschlagen. Die Richtung der Bewegung ist sonst das am wenigsten schwer Verständliche. Nachdem wir ge-

sehen haben, dass die Wurzel ein Einsaugungs-Vermögen hat, und folglich keine Flüssigkeit abgiebt oder herauslässt, so müssen die eingesaugten Flüssigkeiten, nachdem sie in Röhren gekommen sind, welche sich inzwischen langsam durch Zusammenziehen entleeren, dahin ihre Richtung nehmen, wo der Widerstand am geringsten ist und die Flüssigkeit am besten vorwärts kommt, was, da es nicht in der Wurzel sein kann, in den übrigen Theilen der Pflanze geschehen muss. Auch giebt ein von einer Pflanze abgeschnittener frischer und saftiger Stengel den Saft sowohl nach unten als oben ab, und die Gefässe entleeren sich einem grossen Theile nach. Aber bei dieser Frage über die Bewegung des Saftes entsteht noch eine andere: wohin nimmt alle der aufsteigende Saft seinen Weg? Circulirt er, wie bei den Thieren? Diese letzte Frage scheinen die übereinstimmenden Resultate der Forschungen hierüber mit Nein beantwortet zu haben. Wenn man aber die grosse Menge von Saft gesehen hat, welche während des Frühlings, z. B. aus einer verletzten Birke, hervorquillt, so verwundert man sich natürlicherweise über das Unbegreifliche hierbei, dass man nicht einsieht, wohin alle diese Flüssigkeit gehen kann. Dabei hat man indessen zuerst zu bemerken, dass das ausfliessende Quantum nur ein kleiner Theil von dem ist, was der Baum, als er verletzt wurde, enthielt, dass er durch Zusammenziehung der Röhren von mehreren Theilen des Baumes kommen kann, und dass die Wurzel, bei verminderter Spannung in den Gefässen des Baumes mit grösserer Leichtigkeit aus der Erde neue Flüssigkeiten einsaugt. Daraus folgt daher, dass aus einem verletzten Baume mehr ausfliesst, als in der verletzten Stelle in dem nicht beschädigten Baume geflossen sein würde. Aber das auch zugegeben, dass das Aufsteigen des Saftes in dem Baume in keinem Verhältniss mit dem steht, was bei seiner Verletzung ausfliesst, so ist es immer auffallend, wohin diese in Bewegung gesetzte Flüssigkeit gehen werde. Die Erfahrung hat indessen gelehrt, dass die neuen auswachsenden Blätter Wasser in grosser Menge ausdunsten, und zwar am meisten Anfangs, und damit in beständigem Abnehmen von ihrer ersten Entwickelung bis zu dem Augenblick fortfahren, wo sie im Herbste gelb werden und abfallen. Woodward, Hales und Sennebier

haben besondere Versuche zur Bestimmung der Menge des Ausgedunsteten angestellt, und haben sie sehr bedeutend gefunden. Woodward fand, dass verschiedene Pflanzen im Verlaufe von 11 Wochen von ihrer Oberfläche ungefähr 100 Mal so viel Wasser ausgedunstet hatten, als sie zu Anfange des Versuches wogen. Folglich steigt der Saft von unten herauf sehr wasserhaltig nach oben, um während des Vegetationsprocesses selbst concentrirt zu werden, seine festen Stoffe abzusetzen und neuen aufsteigenden Flüssigkeiten Platz zu machen. Aber Knight hat gezeigt, oder es wenigstens wahrscheinlich zu machen gesucht, dass ein Theil der in das Laub gelangenden Flüssigkeit, nach einer daselbst durch Abdunstung und Berührung mit der Luft erlittenen Veränderung, vom Laube durch eigene Gefässe in einer nach der Wurzel gerichteten Bewegung in den Splint und das Holz, oder bei Pflanzen, deren Stengel jährlich vergeht, in die Wurzel concentrirt wieder zurückkehre und daselbst Stoffe absetze, welche vom aufsteigenden Safte wieder aufgelöst würden, so lange die Vegetation lebhaft ist, aber, nachdem sie aufgehört hat, Stoffe zur Vegetation des nächsten Jahres abgebe. Knight hat diese Vorstellung durch einige recht interessante Versuche wahrscheinlich gemacht. Er liess den Saft eines Maulbeerbaums in verschiedenen Höhen über der Wurzel ausrinnen, und fand ihn um so concentrirter, von je höher er genommen wurde. An der Wurzel war sein spec. Gewicht 1,004, 3½ Elle höher hinauf hatte das Ausfliessende 1,008 spec. Gew., und bei 6 Ellen Höhe 1,012. Derselbe Versuch, bei einer Birke wiederholt, gab ein analoges Resultat. Der Saft dieser Bäume enthält Zucker; an der Wurzel besass er kaum Geschmack, aber je höher er genommen wurde, um so süsser wurde er. Auch hat die Erfahrung gelehrt, dass Hölzer, Rinden und Wurzeln, welche zu medicinischem Behuf im späten Herbst oder früh im Frühlinge, ehe noch der Saft in Bewegung gekommen ist, gesammelt werden, viel reicher an den darin gesuchten Bestandtheilen sind, als die im Sommer gesammelten, weil dann diese Bestandtheile zur Vegetation des Jahres verbraucht worden sind, sich aber wieder neue Vorräthe für den nächsten Frühling sammeln, wenn jene aufgehört hat. Knight fand daher, dass ein im Winter abgehauenes Stück Holz

0,679 spec. Gewicht hatte, während ein Stück von demselben Holze, mitten im Sommer abgehauen, nur 0,609 hatte.

Die Summe von dem, was wir über die Bewegung des Saftes in den Pflanzen zu wissen glauben, ist also, dass, nachdem während der Winterkälte (oder in den wärmen Ländern durch Austrocknung während des heissen Sommers) die Erscheinungen des Pflanzenlebens fast aufgehört haben, die Wurzeln bei annähernder Wärme des Frühlings, wenn das Wasser in der Erde seine feste Gestalt verloren hat, oder in den heissen Zonen bei der Regenzeit, anfangen, die sie umgebenden Flüssigkeiten zu absorbiren, und sie in grösserer Menge, als im übrigen Jahre, in allen Richtungen nach den Extremitäten der Pflanzen zu treiben, wobei sich ihre grünen Theile bilden und auswachsen, während der grösste Theil des Wassers in der zugeführten Flüssigkeit in die Luft verdampft, und das, was von den im Safte aufgelösten festen Stoffen nach der Vegetation übrig bleibt, mehr concentrirt durch den Splint zurückgeführt wird, um theils während noch dauernder Vegetation von dem aufsteigenden Safte wieder aufgenommen, theils um bei anfangender Abnahme der Vegetation des Jahres vom Holze und Splinte aufbewahrt zu werden, je nach den Umständen entweder nur in der Wurzel oder sowohl in dieser als in dem Stamme, zur Entstehung der Vegetation des nächsten Jahres.

Ich werde später bei Beschreibung der chemischen Verhältnisse einzelner Pflanzentheile das anführen, was wir über die Zusammensetzung der Pflanzensäfte, welche bedeutend mehr veränderlich ist, als die der Flüssigkeiten in den einzelnen Thierklassen, wissen.

Die grünen Theile der Pflanzen und im Allgemeinen die Blätter oder das Laub machen ein für das Pflanzenleben sehr wesentliches Organ aus; werden sie weggenommen, wie es nicht selten durch Insektenlarven geschieht, so schiesen bald neue Blätter hervor, würden sie aber jeden Frühling von einem Baume weggennommen werden, so würde er nach wenigen Jahren absterben. Die Hauptfunktion der Blätter scheint eine doppelte zu sein: 1) das überflüssige Wasser im Pflanzensafte abzudunsten, und 2) die übrigbleibende Masse dem Einflusse der Luft auszusetzen. Wir wollen durchgehen, was wir von diesen beiden wissen.

Die Abdunstung, welche man mit der Ausdunstung der Thiere verglichen und daher *Transpiratio* genannt hat, besteht eigentlich in dem Trocknen des saftigen Laubes bis zu einem gewissen Grade, indem sich, wenn die Luft trocken ist, die Feuchtigkeit durch seine Poren in Wassergas verwandelt. Dabei werden die Flüssigkeiten des Laubes concentrirt, aber es trocknet nicht aus, so lange aus der Pflanze neuer Saft zufliesst. Man hat versucht, die Ausdunstung von Pflanzen auf umgebende Glasgefässe sich condensiren zu lassen, da aber die Luft im Glase bald zum Maximum von Feuchtigkeit kommt, so wird die Ausdunstung unterbrochen, welche nur auf dem Vermögen der Luft, aufnehmen zu können, beruht, und nicht, wie bei den Thieren, von der höheren Temperatur der ausdunstenden Oberfläche unterstützt wird. Hales fand, dass das Ausgedunstete blos Wasser sei, welches jedoch etwas nach der Pflanze roch, und beim längeren Aufbewahren einen faulen Geruch annahm. Sennebier untersuchte grössere Portionen von diesem Wasser, worin er nur höchst unbedeutende Rückstände fand. Diese bestanden aus kohlensaurer und schwefelsaurer Kalkerde und Spuren von Gummi und Harz; Bestandtheile, welche nicht abgedunstet sein konnten, sondern auf irgend eine Art mechanisch eingemengt sein mussten. Bisweilen geschieht es, dass die Abdunstung von einer wirklichen Secretion auf der Blatt-Oberfläche begleitet ist, indem das Wasser wegdunstet und die festen Stoffe auf der Oberfläche zurücklässt; von dieser Natur ist der sogenannte Honigthau, welcher eine krankhafte Erscheinung ist, und die Ueberzüge von kohlensaurem Kalk, die sich bisweilen auf den Blättern gewisser Pflanzen bilden. Becquerel glaubt gefunden zu haben, dass bei dem Auswachsen der Blattknospen zu Blättern Dämpfe von Essigsäure entwickelt würden, die zwar nicht stark, aber deutlich ein nahe darüber gehängtes Lackmuspapier röthen. Guettard, Duhamel und Bonnet haben gezeigt, dass die obere Seite der Blätter leichter das abdunstende Wasser von sich lässt, als die untere, und indem sie die obere Seite der Blätter firnissten, unterbrachen sie grösstentheils diese Abdunstung.

Die Abdunstung nimmt gegen den Herbst zu immer mehr ab, die Blätter bekommen eine grössere Festigkeit, ihr

Gewebe wird härter und trockner, und sie kommen, ehe sie *abfallen*, in einen dem Alter der Thiere nicht unähnlichen Zustand.

2) Die lebende Masse der Blätter übt auf die umgebende Luft einen höchst bemerklichen Einfluss aus, der darin besteht, dass sie am Tage, oder so lange sie vom Lichte getroffen werden, die Kohlensäure in der Luft auf die Weise zersetzen, dass der Kohlenstoff mit einer gewissen Portion ihres Sauerstoffs sich mit der Pflanze vereinigt, und der grösste Theil des Sauerstoffs gasförmig in der Luft bleibt; aber in der Nacht und im Dunkeln verwandeln sie einen Theil des Sauerstoffgases der Luft in Kohlensäuregas, jedoch in einem geringeren Verhältnisse, als dem Kohlenstoff entspricht, welchen sie am Tage absorbirten, und saugen eine Portion Sauerstoff auf, welche sie beim Sonnenlichte des folgenden Tages wieder von sich geben. Je länger die Pflanzen den Einfluss des *Lichts* geniesen, um so mehr Kohlenstoff nehmen sie aus der Luft auf, und je kürzer die Nacht ist, um so weniger Kohlenstoff geben sie während der dunklen Zeit wieder an die Luft zurück, und um so schneller geht die Vegetation vor sich. Deshalb gehen alle Prozesse des Pflanzenlebens im Norden mit einer Schnelligkeit vor sich, wie man sie in wärmeren Ländern, wo die Länge des Tages die der Nacht wenig übertrifft, nicht kennt. Bei der nördlichen Mitternachtssonne durchläuft das Pflanzenleben in sechs Wochen dieselben Perioden, wozu es im schönen Italien 4 bis 5 Monate bedarf.

Priestley bemerkte zuerst (im J. 1771) die Eigenschaft der Pflanzen, verdorbene Luft zu verbessern. Er liess ein Wachslicht in abgeschlossener Luft brennen, bis das *Licht* verlosch. Dann brachte er einen Stock von Mentha in diese Luft und lies sie darin 10 Tage lang wachsen, worauf er fand, dass das Licht wieder sehr gut in dieser Luft brannte. Aber man verstand nicht sogleich, was dieser Versuch zu bedeuten hatte. Man erfuhr nachher, dass Pflanzen in einer Atmosphäre von blos Kohlensäure sterben, dass aber eine geringe Beimischung derselben zur Luft auf eine sehr ausgezeichnete Art zum Gedeihen der Pflanze beitrage. Ingenhouss bemerkte zuerst, dass die Blätter das Vermögen besitzen, die Luft zu verbessern, und dass sie diese Wir-

kung nur so lange äusserten, als sie dem Einflusse der Sonnenstrahlen ausgesetzt waren. Er brachte Pflanzen in mit Wasser gefüllte Glasgefässe, und fand, dass sie Sauerstoffgas entwickelten, als sie in die Sonne gestellt wurden. Die Beschaffenheit des Wassers war hierbei nicht gleichgültig. In gekochtem Wasser gaben sie kein Gas, in Flusswasser sehr wenig, und in Brunnenwasser am meisten. Sennebier bewies, dass diese Erscheinung von der Zersetzung der Kohlensäure herrührte. Er imprägnirte ein Wasser, worin Pflanzen keine Spur von Sauerstoffgas entwickelten, mit Kohlensäuregas, und von nun an wurde Sauerstoffgas in Menge entwickelt. Als keins mehr erhalten wurde, fand sich das Wasser frei von Kohlensäure, und als mehr davon zugesetzt wurde, fing eine neue Entwickelung von Sauerstoffgas an. Dieser Gegenstand ist zuletzt durch Th. de Saussure's Versuche zu völliger Gewissheit gebracht worden, und ich will das Entscheidendste davon mit seinen eigenen Worten anführen:

„Ich setzte, sagt er, eine künstliche Atmosphäre aus 290 Cubik-Zoll von einer atmosphärischen Luft zusammen, in welcher das Eudiometer 21 Procent Sauerstoffgas anzeigte, zu welcher Luft Kohlensäuregas gemischt wurde, so dass dann Kalkwasser darin 7½ Procent Kohlensäure anzeigte. Dieses Luftgemenge war in einer Glasglocke enthalten und durch Quecksilber gesperrt, das mit einer dünnen Lage von Wasser bedeckt war, um die schädliche Wirkung auf die Pflanzen zu verhindern, welche sich immer zeigt, wenn die sie umgebende Luft unmittelbar von Quecksilber berührt wird."

„Unter diesen Recipienten brachte ich 7 Stöcke von *Vinca pervinca*, wovon jeder 2 Decimeter Höhe hatte, und die alle zusammen einen Raum von 10 Cub. Decimeter einnahmen. Ihre Wurzeln waren in ein besonderes Gefäss gesetzt, welches 15 Cub. Centimeter Wasser enthielt. Dieser Apparat wurde 6 Tage hinter einander dem unmittelbaren Einfluss der Sonnenstrahlen von 5 bis 11 Uhr Morgens ausgesetzt. Am 7. Tage wurden die Pflanzen herausgenommen, die keine sichtbare Veränderung erlitten hatten. Das Volumen der Luft war unverändert, so viel man bei Anwendung einer Glasglocke beurtheilen kann, welche 13 Centimeter

Durchmesser hat und worin daher eine Veränderung, welche unter 20 Cub. Centimeter geht, schwer zu bemerken ist; aber grösser kann der Fehler wenigstens nicht sein. Kalkwasser zeigte keine Spur mehr von Kohlensäure in dieser Luft an, und das Eudiometer bestimmte den Sauerstoffgehalt zu 24½ Proc."

„Neben dem eben beschriebenen Apparat stand ein anderer, ganz gleich beschaffener, der eben so viel Stöcke einschloss, worin aber die Luft nicht mit Kohlensäure vermischt war. Als diese Luft nach Verlauf derselben Zeit geprüft wurde, fand sie sich hinsichtlich der Reinheit und des Volums nicht im Mindesten verändert."

„Aus dem, was ich über die Zusammensetzung der künstlichen Atmosphäre angeführt habe, geht hervor, dass sie vor Anfang des Versuchs enthielt:

4199	Cub.	Centimeter	Stickgas
1116	—	—	Sauerstoffgas
431	—	—	Kohlensäuregas
5746			

aber nachdem sie die Pflanzen verändert hatten:

4338	Cub.	Centimeter	Stickgas
1408	—	—	Sauerstoffgas
0	—	—	Kohlensäuregas
5746			

„Die eingesetzten Stöcke hatten folglich 431 Cub. Centimeter Kohlensäuregas fortgenommen. Hätten sie daraus allen Sauerstoff entbunden, so würde das Volum des Kohlensäuregases von einem gleichen Volum Sauerstoffgas ersetzt worden sein; sie haben aber nicht mehr als 292 Cub. Centimeter von letzterem entbunden. Die fehlenden 139 Cub. Centimeter Sauerstoffgas haben sie folglich assimilirt, während sie statt dessen 139 Cub. Centimeter Stickgas entwickelt haben."

„Ein vergleichender Versuch hat gezeigt, dass die 7 Stöcke von *Vinca pervinca* vor dem Versuch in getrocknetem Zustande 2,707 Gramm gewogen, und bei der trocknen Destillation 0,528 Gramm Kohle gegeben haben würden; aber nach beendigter Vegetation in der kohlensäurehaltigeren Luft gaben sie bei der trocknen Destillation 0,649 Gramm Kohle, so dass 0,120 Gramm Kohlenstoff aus der Luft aufgenommen

worden sind. Ich habe auf gleiche Weise die anderen 7 Stöcke, welche in der kohlensäurefreien Luft standen, verkohlt, und habe gefunden, dass ihr Kohlenstoffgehalt eher ab als zugenommen hat." So weit de Saussure.

Seine Versuche haben ferner gezeigt, dass Pflanzen in einer von Kohlensäuregas freien Atmosphäre nicht treiben, wenn sie vom Sonnenlichte getroffen werden. In den Nächten geben sie Kohlensäuregas aus, welches am Tage wieder zersetzt wird, und auf diese Art fahren sie wohl noch einige Zeit zu leben fort; wird aber in den Recipienten etwas ungelöschter Kalk gebracht, wovon die Kohlensäure absorbirt wird, so verwelken sie nach einigen Tagen, und ihre Blätter fallen zusammen. Dagegen aber werden die Resultate im Dunkeln ganz entgegengesetzt. Die Pflanzen fahren nicht allein fort, in einer, mit Kalk von Kohlensäure befreiten, Luft zu gedeihen, sondern sie erhalten sich auch viel frischer, als wenn das Kohlensäuregas darin gelassen wird. Er fand ferner, dass das Kohlensäuregas, so heilsam es auch beim Einflusse des Lichtes für die Pflanzen ist, wenn es in geringer Menge der Luft beigemischt ist, schädlich wird, wenn es in grosser Menge vorhanden ist. Junge Pflanzen von gewöhnlichen Erbsen (*Pisum sativum*) verwelkten sogleich in reinem Kohlensäuregas, und sogar in einem Gemenge von einem Theil Luft mit 2 Theilen Kohlensäuregas. Sie verwelkten nach einer Woche in einem Gemenge von gleichen Theilen atmosphärischer Luft und Kohlensäuregas. Enthielt die Luft 1/8 Kohlensäuregas, so wuchsen sie ungefähr so wie in gewöhnlicher atmosphärischer Luft, war aber die Luft, in der sie eingeschlossen waren, nur mit 1/12 Kohlensäuregas vermischt, so wuchsen sie bedeutend schneller als in der Luft, ungefähr wie 11 : 8.

Wir haben aus den erwähnten Versuchen de Saussure's gesehen, dass die Pflanzen mit dem Kohlenstoff aus der Kohlensäure Sauerstoffgas absorbiren; sie absorbiren dasselbe aber auch aus einer nicht kohlensäurehaltigen Atmosphäre. Dies findet besonders im Dunkeln statt. Legt man frische, eben abgepflückte Blätter unter eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Glocke und lässt sie eine Nacht hindurch darin, so findet man, dass sie eine Portion Sauerstoffgas absorbirt und einen anderen Theil in Kohlensäuregas verwan-

delt haben. Setzt man sie nachher einige Stunden lang dem Sonnenlichte aus, so nehmen sie ihren Kohlenstoff wieder auf, und alles verschwundene Sauerstoffgas kommt allmählig wieder, so dass die Luft wieder die Beschaffenheit, wie vor dem Versuche, annimmt. Nimmt man zu diesem Versuche Blätter von sehr saftigen Pflanzen, und die ein zähes Leben haben, z. B. *Cactus opuntia*, so geben diese kein Kohlensäuregas ab, sondern saugen nur Sauerstoffgas ein und geben es wieder ab, was mehrere Male mit demselben Blatte wiederholt werden kann. De Saussure nennt diese Erscheinung die Inspiration und Exspiration der Pflanzen. Er liess die eingeschlossenen Cactusblätter 30 bis 40 Stunden lang im Dunkeln stehen, um diese Inspiration bis zum höchsten Grade zu bringen, was, wie er fand, das 1¼ fache ihres Volums Sauerstoffgas war. (Liess er sie noch länger, so fing ein anderer Prozess einzutreten an, wobei der Cactus den übrigen Sauerstoff der Luft in Kohlensäuregas verwandelte und zuletzt starb.) Das absorbirte Sauerstoffgas konnte weder unter der Luftpumpe, noch durch Wärme ausgezogen werden, nur das Sonnenlicht kann dasselbe wiederum hervorrufen.

Die Eigenschaft der Blätter, das Kohlensäuregas zu zersetzen, die Luft zu verbessern, und dennoch Sauerstoff einzusaugen, ist sehr missverstanden worden, durch die Versuche, dass man Pflanzen einer Atmosphäre aussetzt, die keine Kohlensäure enthält; da entwickelt sich kein Sauerstoffgas, und, wie wir aus dem Vorhergehenden gesehen haben, wird der Luft am Tage immer wieder der Sauerstoff zurückgegeben, welcher in der Nacht aufgesogen wurde. Mehrere Chemiker haben, indem sie dieses Resultat erhielten, die Eigenschaft der Pflanzen, Sauerstoffgas sowohl zu entwickeln als zu absorbiren, geläugnet. Diese Erscheinungen finden nur auf Kosten des Kohlensäuregases statt, und zwar so, als ob nicht allein der Kohlenstoff von der Pflanze aufgenommen würde, sondern als ob eine Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff in einem weit geringeren Verhältnisse als in der Kohlensäure absorbirt würde. Wenn die von Saussure angeführten Versuche mit *Vinca pervinca* hinsichtlich der Proportionen als einigermassen genau angesehen werden können, so hatte bei denselben der Kohlenstoff in der

Pflanze ⅓ von dem Sauerstoff, welchen er im Kohlensäuregas enthielt, mit sich geführt.

Im Uebrigen variiren diese Verhältnisse im Grade sehr stark nach ungleichen Pflanzen, ungleicher Jahreszeit, Tageszeit, und dem mehr oder weniger gesunden Zustand der einzelnen Individuen von derselben Species. Saftige und in feuchter Erde gezogene Pflanzen absorbiren im Dunkeln weniger Sauerstoffgas als andere; beständig grünende Bäume weniger, als diejenigen, deren Blätter jährlich abfallen. Im Allgemeinen ist die Menge von absorbirtem Sauerstoff grösser im Frühling als im Herbst. De Saussure hat hierüber eine Menge von Versuchen besonders angestellt, deren einzelne Resultate jedoch mehr zur einzelnen Geschichte einer jeden Pflanze, als zur allgemeinen Darstellung der Lehre davon gehören.

Sowohl die Absorption des Sauerstoffgases im Dunkeln, als die Zersetzung der Kohlensäure im Tageslichte, geschieht durch eine eigene organische Bildung im Laube, welche nicht in der äussersten Bedeckung der Blätter besteht, sondern zunächst darunter liegt. So lange ein Blatt ganz ist, oder selbst, wenn ein frisches Blatt in Stücke zerschnitten wird, findet diese Wirkung statt; wird es aber zerstossen, so dass die Organisation zerstört wird, so wird kein Sauerstoffgas mehr im Dunkeln absorbirt, und das Kohlensäuregas nicht mehr im Tageslichte zersetzt, sondern es verwandelt die vegetabilische Masse nur einen kleinen Theil vom Sauerstoff der Luft in Kohlensäure, wie alle todte organische Materien. Dagegen hat man gefunden, dass nur grüne Theile der Pflanzen diese Eigenschaften haben, aber weder Wurzeln, Holz, Splint, noch Blumenblätter sie besitzen.

Sauerstoffgas allein hat einen weniger heilsamen Einfluss auf Pflanzen im Schatten oder im Dunkeln. Im Lichte treiben sie gleich gut darin, ungefähr wie in atmosphärischer Luft. Stickgas wird von den Pflanzen nie absorbirt, es scheint keinen Einfluss auf sie auszuüben, und wenn sie nach und nach in einer Atmosphäre von reinem Stickgas ausgehen, so ist es nur aus Mangel an Sauerstoff und Kohlensäure. Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas verhalten sich wie Stickgas.

Ueber den Einfluss, welchen die Schwämme unter ihrem Vegetationsprozess auf die Luft ausüben, hat F. Marcet

Untersuchungen angestellt, woraus hervorgeht, dass dadurch die Luft ganz andere Veränderungen erleidet, als die grünen Theile der Pflanzen bewirken. Das Licht macht hier keinen Unterschied, sondern die Veränderung der Luft erfolgt eben so bei Nacht wie bei Tag. Sie verwandeln den Sauerstoff der Luft sehr schnell in Kohlensäuregas und entwickeln ausserdem eine Portion Kohlensäure, zu welcher sie selbst sowohl den Kohlenstoff als den Sauerstoff hergeben. So hatten sich z. B. 111 Cub. Centimeter Luft, in welcher sich 9 Stunden lang 130 Gran von einem frischen, im Wachsen begriffenen *Lycoperdon bovista* befunden hatten, zu 113 Cub. Centimeter ausgedehnt, wovon der Stickgasgehalt vor und nach dem Versuch fast unverändert war, oder 87 Procent (87,7 vor dem Versuch); vom Sauerstoffgas blieben nur 2,3 Th. übrig, und der Rest, 23,7 Th., war Kohlensäuregas, wovon also 2,7 Cub. Centimeter hinzugekommen waren, gebildet aus den Bestandtheilen des Schwammes. Mit Schwämmen, deren Vegetation beendigt war, und die in den lederartigen Zustand übergegangen waren, geschahen dagegen keine oder nur geringe Veränderungen in der Luft, zum Beweis, dass die eben genannten eine Folge des Vegetationsprozesses waren. Versuche mit Schwämmen anderer Art führten zu fast ganz denselben Resultaten. Als er dagegen Schwämme in Sauerstoffgas vegetiren liess, so erzeugten sie nicht allein sehr viel Kohlensäuregas, indem öfters 3/4 des Sauerstoffgases verzehrt wurden, wovon nur ein Theil als Kohlensäure wieder erhalten, und ein anderer Theil gänzlich absorbirt wurde, sondern sie entwickelten auch statt dessen Stickgas. So wurden z. B. von 100 Th. Sauerstoffgas bei einem Versuche 29 Th. wieder erhalten und dabei 41 Th. Kohlensäuregas und 22 Th. Stickgas entwickelt. Die Schwämme enthalten sehr viel Stickgas in ihrer Zusammensetzung, und bei diesen Versuchen scheint demnach ein Theil der stickstoffhaltigen Bestandtheile in Kohlensäuregas, Wasser und Stickstoff zersetzt worden zu sein, welcher letzterer in Freiheit gesetzt, Gasform annimmt. Als dagegen die Schwämme in Stickgas gelassen wurden, wurde dieses sehr unbedeutend davon verändert, es war nur eine geringe Entwickelung von Kohlensäure bemerklich, und zuweilen war eine geringe Menge Stickgas absorbirt worden.

Dies sind die Veränderungen, welche von den Wirkungen des Pflanzenlebens auf die Luft hervorgebracht werden, wenn diese mit den lebenden Theilen der Pflanzen in Berührung kommt. Aber welche sind die Veränderungen, welche hierbei in diesen Pflanzentheilen selbst entstehen? Bilden sich hierbei neue Pflanzenstoffe? Und wohin kommen sie? Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass der durch Abdunstung im Blatte concentrirte Pflanzensaft nun hinsichtlich seiner Zusammensetzung verändert wird, und dass diese Veränderung hauptsächlich zur Ausbildung der ganzen Pflanze beiträgt. Die hier ausgebildeten Stoffe bleiben also nicht im Blatte. Bei der Dissection des lezteren findet man Kanäle, welche in die Pflanze und ihren Splint übergehen, durch welche, nach Knight's Meinung, der concentrirte und ausgearbeitete Saft vom Laube in die übrige Pflanze zurückgeführt wird, wie ich schon vorher angeführt habe. Die Bewegung der Flüssigkeiten in diesen Gefässen geht von den Blättern nach der Wurzel, und findet, nach Knight's Vorstellung, vornehmlich im Splinte statt. Er hat eine Menge von Versuchen angestellt, welche dies zu beweisen scheinen. Eine Umbindung um eine lebende Pflanze macht, dass die Pflanze oberhalb der Ligatur anschwillt, was ausweist, dass Flüssigkeiten in dem äusseren Theile der Pflanze *von oben nach unten* fortdringen. Wenn man an einem kleinen Zweig die Rinde bis auf's Holz, in einem kleinen Abstand sowohl oberhalb als unterhalb vom Laub, durchschneidet, und ihn dann so lässt, so findet man, dass auf dem Stück Rinde, welches zwischen diesen Einschnitten liegt, nur die unterhalb dem Laube befindliche Hälfte an Volum zunimmt, zum Beweise, dass die vom Laube zurückkehrenden Flüssigkeiten nur gegen die Wurzel zu geführt werden, und nicht unmittelbar zu anderen Theilen der Pflanze leiten. Um dies noch mehr zu zeigen, stellte er folgenden recht interessanten Versuch an. Er liess eine Ranke von einem Weinstock durch den Boden eines Blumentopfes führen, füllte letzteren mit Erde und begoss sie. (Dies ist eine aus China eingeführte Methode, Ableger von Pflanzen zu bilden.) Die Ranke schlug Wurzeln in dem Topfe, und da diese hinlänglich gross geworden waren, wurde sie in gleichem Abstand oberhalb und unterhalb dem Topfe abgeschnitten, und auf jeder Seite eine Blattknospe gelassen.

Nun

Nun verpflanzte er dieses neue Gewächs, das aus zwei Schösslingen auf einer Wurzel bestand, die er gleich aufwärts bog. An beiden ging die Blattknospe auf. Aber an dem, welcher sich vor dem Versuche unter dem Topfe befand, hatten die Gefässe im Splint zuvor die Flüssigkeiten nach der ursprünglichen Wurzel der Pflanze geführt, und folglich in einer anderen und entgegengesetzten Richtung, als aus der neuen Ordnung der Dinge folgen würde. Hier wuchs also der Baum nicht mehr aus, sondern der Stamm fuhr blos fort, eine Verlängerung von der Wurzel zu sein, während dass an dem anderen Schössling, in welchem die Richtung der Gefässe unverändert war, der Baum von der Wurzel aus immer mehr an Volum zunahm. Aus diesem und einigen anderen Versuchen zieht Knight ausserdem den Schluss, dass diese Gefässe Klappen haben müssten. Er hat überdem gezeigt, dass man an einem Apfelbaum oder einem Weinstock auf einem gewissen Aste die Anzahl der Blüthen und die Saftigkeit der Früchte vermehren könne, wenn man auf diesem Ast ein circuläres Band von der Rinde abnimmt, worauf die in den Splint geführten Säfte nicht weiter als bis zu dieser Stelle kommen, und dann blos zur Vegetation dieses Theiles verwendet werden, statt dass sie, wenn kein Einschnitt da war, wieder in den Splint des Stammes nach der Wurzel zurückgegangen wären, und als Material zur Vegetation des ganzen Baumes hätten gebraucht werden können.

Wenn sich die grünen Theile der Pflanzen zuerst zu entwickeln anfangen, haben sie eine blassere Farbe, die in dem Maasse, als das Blatt dem Sonnenlichte ausgesetzt ist, grüner wird. Pflanzen, welche im Dunkeln aufgezogen werden, bleiben weiss, saftig, und besitzen nicht die Festigkeit und Dichtigkeit, wie die im Tageslichte gezogenen. Man benutzt diese Eigenschaft (im Französischen *s'étioler* genannt), um manche Pflanzen geniessbar zu machen, dadurch, dass man entweder ihre auftreibende Saat mit Erde bedeckt oder undurchsichtige Gefässe darüber stürzt. Kommen Pflanzen unter Steinen hervor, so findet man immer den vom Stein bedeckten Theil farblos, und Grün zeigt sich erst an dem zum Tageslichte gelangenden. Die Veränderung, wobei die Pflanze grün wird, stellt sich folglich erst durch Einwirkung des Lichtes ein; aber nach Sennebier's Versuchen wird

hierzu eine Absorption von Kohlensäure erfordert; sie erlangen gleichwohl auch die grüne Farbe, wenn sie unter Wasser dem Lichte ausgesetzt werden, und dieses Wasser atmosphärische Luft enthielt, und Gough hat zu zeigen gesucht, dass die grüne Farbe durchaus nicht ohne Mitwirkung des Sauerstoffs hervorkommen kann. Man hat bemerkt, dass eine Einmengung von Wasserstoffgas zur Luft die Entwickelung der grünen Farbe beschleunigt. Ingenhouss fand, dass das Grün in einer wasserstoffgashaltigen Luft bedeutend dunkler wird, und Sennebier hat gezeigt, dass die Pflanzen dadurch auch im Dunkeln einen deutlichen Stich in's Grüne annehmen. v. Humboldt fand, dass in einer wasserstoffgashaltigen Atmosphäre in dem beständigen Dunkel der Gruben verschiedene Grasarten von den Geschlechtern *Poa* und *Plantago*, *Trifolium arvense*, *Cheirantus cheiri* u. a. grüne Farbe bekommen. — Was die chemische Natur des grünen Farbstoffes betrifft, so werde ich später das Nähere darüber anführen.

Ehe ich die Blätter verlasse, will ich auch ihrer Eigenschaft, die mit denselben in Berührung kommenden Flüssigkeiten einzusaugen, erwähnen. Bonnet fand, dass sie, mit der einen Seite auf Wasser gelegt, nicht allein selbst zu leben fortfahren, sondern dass sie auch die Aeste oder Zweige, woran sie sitzen, unterhalten können. Er fand aber, dass nicht beide Seiten dieses Vermögen in gleichem Grade besitzen, dass im Allgemeinen bei den Blättern der Bäume und Sträucher dieses Vermögen der unteren Seite zukommt, bei anderen aber, z. B. den Erdäpfeln, vorzüglich der oberen Seite. Hieraus folgt, dass Regen und Thau zur Auffrischung durch Absorption der Blätter bedeutend beitragen können. Macaire indessen gibt an, dass in Wasser aufgelöste fremde Substanzen, wie z. B. Metallsalze, womit man sowohl die obere als die untere Seite der Blätter bestrichen hat, nicht in dem Wasser wiedergefunden werden, in welches die Wurzeln solcher Pflanzen eingesenkt sind; ein Umstand, der jedoch auf der Zersetzung des Metallsalzes durch die in dem Blatte befindlichen Pflanzenstoffe beruhen kann.

Eben so ausgezeichnet, wie auf die umgebende Luft der Einfluss der Blätter ist, ist auch der der *Blumenkronen*. De Saussure hat gefunden, dass sie alle Sauerstoff absor-

biren, und dass sie, in einer Portion Luft gelassen, welche ungefähr das 200fache von ihrem Volum beträgt, das 5 bis 10fache ihres Volums Sauerstoffgas in 24 Stunden in Kohlensäuregas umwandeln, und im Allgemeinen weit mehr als grüne Blätter in gleicher Zeit im Dunkeln erzeugen. Ungleiche Species wirken dabei ungleich stark. Lamarck, Sennebier und Hubert haben bemerkt, dass verschiedene Species von *Arum*, während des thätigen Zustandes der Befruchtungswerkzeuge, um so viel wärmer als die umgebende Luft werden, dass es nicht allein mit dem Thermometer, sondern auch durch das Gefühl zu entdecken ist. Saussure brachte eine Blüthe von einer Arumspecies, welche sich in diesem Erwärmungszustande befand, in eine Glasglocke, welche das 166fache ihres Volums atmosphärische Luft enthielt; wenige Augenblicke nach ihrem Einbringen unter die Glocke beschlug sich das Glas inwendig mit einem Thau von der Ausdunstung der warmen Blume, und nach 24 Stunden fand sich in der Luft nicht mehr als 1 Procent Sauerstoffgas, alles Uebrige war in Kohlensäuregas verwandelt. Als er nachher Theile von in diesem Zustande befindlichen Blumen hineinbrachte, fand er, dass diese chemische Thätigkeit hauptsächlich den Geschlechtstheilen angehört, und durch Versuche mit einer Menge anderer Blüthen fand er, dass sie sich während der Befruchtungsperiode einen halben bis einen ganzen Grad wärmer erhalten, als die umgebende Luft ist. Gewöhnlich ist indessen die Wärme-Entwickelung dabei so schwach, dass man nur durch die grössere Kohlensäuregas-Bildung während dieser Periode darauf schliessen kann. Mitunter gehört die Erscheinung mehr den männlichen als den weiblichen Blüthen und ihren Theilen an, bisweilen ist es umgekehrt. Doppelte Blüthen verzehren weniger Sauerstoffgas und dauern länger, als einfache, und wahrscheinlich ist die schnelle Zerstörung, welche die Blüthen vieler Pflanzen bei diesem Prozess erleiden, eine Folge dieses grossen Verlustes an Kohlenstoff. Ob die Wärme-Entwickelung eine unmittelbare Folge der Kohlensäure-Bildung oder ein Produkt eines zugleich vor sich gehenden organischen Prozesses, wie bei den Thieren, ist, kann nicht entschieden werden; aber de Saussure fand, dass gewisse Blüthen eine höhere Temperatur hatten, als

andere, welche dessen ungeachtet in gleicher Zeit ein grösseres Quantum Kohlensäuregas bildeten.

Früchte verändern, während ihres grünen Zustandes, die Luft auf dieselbe Art, wie die Blätter; aber de Saussure fand, dass die sehr unreifen dabei oft eine Portion Sauerstoff aufsaugen und zurückbehalten, und er scheint geneigt zu sein, hiervon die Menge freier Säure abzuleiten, welche sich in unreifen Früchten bildet. Bérard fand, dass diese Veränderung der Luft auch mit abgepflückten Früchten, die durch Liegen reifen, statt findet. Wird eine abgepflückte, noch nicht ganz reife Frucht in den luftleeren Raum eingeschlossen, so reift sie nicht, selbst nicht in einer Zeit von einigen Monaten; sobald sie aber herausgenommen wird, wirkt sie auf die Luft ein und reift. Dasselbe geschieht in Luft, welche keinen Sauerstoff enthält, eben so gut, wie im luftleeren Raum, so dass Ausschluss des Sauerstoffs hier die Hauptsache ist. Bérard hat gezeigt, dass Früchte wenigstens 2 bis 3 Monate lang in einem Glasgefässe aufbewahrt werden können, auf dessen Boden man ein feuchtes zusammengeriebenes Gemenge von Kalkhydrat und schwefelsaurem Eisenoxydul gelegt hat, das so bedeckt ist, dass es die Frucht nicht berührt, worauf man das Gefäss verschlossen hat. Das von der Kalkerde abgeschiedene Eisenoxydul hat bald allen Sauerstoff absorbirt, und die Veränderung der Früchte wird unterbrochen. Pfirsiche, Pflaumen, Aprikosen, Kirschen können einen, aber Aepfel und Birnen drei Monate lang aufbewahrt werden. Nach dieser Zeit werden sie sauer und bekommen einen unangenehmen Geschmak. Früchte, welche in der Luft anfangen zu faulen, fahren fort, sie auf gleiche Weise zu verändern wie zuvor; aber zuletzt hauchen sie Kohlensäuregas vom eigenen Kohlenstoff und Sauerstoff aus, und vergrössern dann das Volum der Luft. — Die Früchte bestehen gewöhnlich aus einem zelligen Gewebe, welches, mit Ausnahme der Kerne, nur 2 bis 4 Procent vom Gewicht der Masse ausmacht, und in welchem ein Saft eingeschlossen ist, der eine Auflösung von Gummi, Zucker, Aepfelsäure und Eiweiss ist. Wenn die Frucht reift, nachdem sie vom Baume abgenommen ist, so vermindert sich das zellige Gewebe, es nimmt die Menge des Gummi's und Zuckers zu, es dunstet Wasser ab, und der Saft concentrirt

sich. Reift die Frucht am Baume, so geschieht dieselbe Veränderung, aber unter Zufluss von neuem Saft, der auf Kosten der Luft verändert wird; dadurch gewinnt die Frucht am Baume während des Reifens sowohl an Gewicht als an Volum, wovon das Entgegengesetzte bei den abgepflückten statt findet. In einer vollkommen reifen Frucht, d. h. welche ihren höchsten Zuckergehalt hat, wird dann der Zucker gemeinschaftlich mit dem zelligen Gewebe verändert; ersterer wird durch eine Art Gährung unter Entwickelung von Kohlensäuregas zerstört, während das letztere braun wird und seinen Zusammenhang verliert. Zugleich dunstet Wasser ab, und es vermindert sich das Volum der Frucht, wodurch sie runzlich wird.

Aus dem Vorhergehenden haben wir gesehen, wie sich die Pflanzen zwei der unorganischen Elemente, woraus sie zusammengesetzt sind, nämlich Kohlenstoff und Sauerstoff, zueignen. Wir haben aber nicht gefunden, woher sie den Wasserstoff nehmen und den Stickstoff, welchen gewisse ihrer Bestandtheile in bemerklicher Menge enthalten. Man hat viel über die Frage nachgedacht, ob Wasser auf die Art zersetzt werde, dass sein Wasserstoff in die ternären Verbindungen eingehen kann. Dies ist jedoch nach dem, was wir bis jetzt erfahren haben, nicht wahrscheinlich; entweder würde sich der Wasserstoff mit der Pflanze vereinigen und Sauerstoff abgeschieden werden, oder es würde das Wasser sich gänzlich mit dem Kohlenstoff zu ternären Verbindungen vereinigen. Ersteres scheint nicht der Fall zu sein, weil die Pflanzen in einer bloss feuchten Luft, die keine Kohlensäure enthält, kein Sauerstoffgas entwickeln. Es bleibt nun übrig, zu untersuchen, ob Kohlensäuregas und Wassergas gemeinschaftlich zersetzt werden, so dass der Sauerstoff, welchen man allein von dem Kohlensäuregas herrührend glaubte, theils von der Kohlensäure und theils vom Wasser entwickelt worden ist, wodurch jedes Blatt sich aus der feuchten kohlensäurehaltigen Luft Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem zu seiner Organisation nöthigen Verhältnisse zueignen würde. Dies lässt sich aber wahrscheinlich nicht beweisen, denn die Versuche können nicht so angestellt werden, dass ihr Resultat entscheidend ausfällt. Man könnte z. B. fragen, ob in wasserfreier Luft das Kohlensäuregas

von den Pflanzen unzersetzt bleibe, so wie Wassergas in einer kohlensäurefreien Luft; aber eine wasserfreie Luft um eine lebende Pflanze ist eine Unmöglichkeit. — Das letztere dagegen, dass das Wasser gänzlich in Verbindung mit dem Kohlenstoff ternäre Verbindungen bilde, ist offenbar unrichtig, weil der kleinste Theil der Pflanzenstoffe Wasserstoff und Sauerstoff in gleichem Verhältniss wie im Wasser enthält; in den meisten ist der Wasserstoff im Ueberschuss, und in sehr wenigen überwiegt das Verhältniss des Sauerstoffs das des Wasserstoffs.

Auf gleiche Weise wissen wir nicht, woher der Stickstoffgehalt in den Pflanzen kommt; man hat nicht finden können, dass sie ihn aus der Luft aufnehmen; es bleibt daher für diese Bestandtheile nur übrig, dass sie die Pflanzen aus dem mit der Erde vermischten Moder (Humus) erhalten, welcher die Ueberreste anderer zerstörter organischer Stoffe ausmacht. Man glaubte lange, das blose Wasser sei das Nahrungsmittel der Pflanzen, weil Samen und Zwiebeln ohne andere flüssige Nahrung als Wasser wachsen und Blüthen treiben können. Man findet wirklich, dass die Pflanze bis zum Blühen kommt, so wie aber die Geschlechts-Verrichtungen beginnen, verwelkt sie, ohne Samen bilden zu können. Als man den Samen und die Zwiebeln, von denen solche Pflanzen ausgeschlagen waren, wog, fand man, dass die feste Masse der ausgebildeten Pflanze nach dem Trocknen weniger wog, als die trocknen Samen oder Zwiebeln, von denen sie ausgeschlagen war, so dass das Wachsthum eigentlich auf einer Umsetzung der Bestandtheile der Samen und Zwiebeln, neben dem aus der Luft aufgenommenen Zuschuss von Kohlenstoff und Sauerstoff, beruht hat. Im Zusammenhang hiermit steht auch im Allgemeinen die Erfahrung der Landwirthe, dass auf Ackererde gezogene Pflanzen, wenn sie abgenommen werden, ehe sie in Samen oder Frucht gehen, die Erde nicht ausmagern, dass sie aber einen guten Theil der durch's Düngen gewonnenen Fruchtbarkeit der Erde wegnehmen, wenn sie in Samen gehen, — ein Gegenstand, auf den ich bei der Lehre von der Ackererde zurückkommen werde. Becquerel hat es als eine Möglichkeit aufgestellt, dass auf der Oberfläche der Pflanzen Oxydationen statt finden könnten, wobei die Feuchtigkeit der

Luft zersetzt werde und der Wasserstoff mit dem Stickstoff, ähnlich wie bei der Oxydation von feuchten Eisenspähnen in der Luft, sich zu Ammoniak vereinige und das gebildete Ammoniak in die Pflanze gehe, darin zersetzt werde und seinen Stickstoff an andere Verbindungen abgebe. Wenn aber einerseits nicht bewiesen werden kann, dass nicht dieses Verhalten möglich sei, so fehlen doch alle Thatsachen, die beweisen würden, dass es wirklich statt findet. De Saussure schliesst aus seinen, in dem Vorhergehenden erwähnten Versuchen über das Keimen der Samen, dass die grünen Theile der Pflanzen wohl Stickgas einsaugen können, obgleich dies zu bestätigen bis jetzt nicht möglich war, indem zu einer solchen Untersuchung Apparate erforderlich wären, welche nicht mit Sicherheit die Bestimmung kleiner Volumveränderungen gestatten würden, und er fand, dass z. B. Erbsen, die durch langsame Benetzung in Wasser ihr Keimungsvermögen verloren hatten, Stickgas absorbirten, als sie in eine Atmosphäre von demselben gesetzt wurden.

Noch ein anderer Umstand, der wohl gänzlich ausser dem Bereiche unserer Erklärungen liegt, hier aber doch erwähnt zu werden verdient, ist die Menge verschieden beschaffener Substanzen, die von ungleichen Pflanzengattungen, die in derselben Erde wachsen, hervorgebracht werden, also die Verwandlung derselben Nahrungsstoffe in ganz verschiedenartige Produkte. Bei den Pflanzen haben wir Nichts der unbekannten Mitwirkung eines Nervensystems zuzuschreiben, wie bei den Thieren. Wir sehen nur, dass der Pflanzensaft von der Wurzel nach den grünen Theilen der Pflanze geführt wird, deren Einrichtung bei ungleichen Gattungen verschieden ist, aber alles dieses führt uns noch zu keiner Erklärung. Es bleibt uns nur übrig, in der oben erwähnten katalytischen Kraft vermuthungsweise einen Grund zu chemischen Prozessen anzunehmen, bei denen Theile von dem festen Gewebe der Pflanzen diese geheimnissvolle Kraft ausüben, ohne selbst davon afficirt zu werden, und wodurch die Grundstoffe der im Pflanzensafte aufgelösten Substanzen auf verschiedene Weise umgesetzt werden.

Es ist lange eine Frage gewesen, ob die Erscheinungen des Pflanzenlebens im Allgemeinen von einer Erhöhung der Temperatur begleitet sind. Man hat sich durch Thermometer-

Versuche zu überzeugen gesucht, dass die Bäume in ihrer Masse einige Grade höhere Temperatur behalten, als die umgebende Luft hat; die Resultate sind aber so veränderlich gewesen, dass man mit Grund alle Temperatur-Unterschiede von dem Umstande abgeleitet hat, dass das Holz langsamer die Temperatur der äusseren Luft annimmt, und man also, wenn sich diese verändert, die innere Masse des Baumes bisweilen etwas wärmer, bisweilen etwas kälter als die Luft ausserhalb finden wird. De Saussure hat mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthet, dass Absorption von Sauerstoffgas durch die grünen Theile der Pflanzen, wie bei den Thieren, eine Ursache von Wärme-Vertheilung sein könne, aber gewiss kann es ihr nicht zugerechnet werden, weil sie so leicht von dem dünnen Blatte durch die umgebende Nachtluft weggenommen wird. Der einzige Fall, wobei eine Wärme-Entwickelung mit einiger Sicherheit bekannt ist, ist bei dem Befruchtungs-Prozesse, wie ich oben erwähnt habe, und hierbei entwickelt sich Wärme bisweilen in Menge. Hubert hat gefunden, dass die Blüthen von *Arum cordifolium*, in dem Augenblick, wo sie sich öffnen, eine so starke Wärme entwickeln, dass 12 solcher, um eine Thermometerkugel gestellter Blumen die Temperatur von +26 bis +62° erhöhten.

Es ist allgemein bekannt, dass die Pflanzen kein Gefühl und keine Bewegung haben. Einige scheinen gleichwohl mit beiden begabt zu sein, z. B. *Mimosa sensitiva*, *Hedysarum gyrans*, *Dionea muscipula* u. m. a., und sehr viele Pflanzen verändern ihre Stellung nach der Tageszeit. Sehr viele andere ziehen ihre Blätter zusammen, schliessen ihre Blumen, verändern ihre Stellung am Abend und gehen wieder auf beim Erscheinen der Morgensonne. Dies nannte Linné den Schlaf der Pflanzen. Man hat dies zu einem Blumen-Horologium angewendet. Es scheint wenigstens ein Theil dieser Bewegungen eine Wirkung der Luft-Feuchtigkeit am Abend zu sein, wobei die Abdunstung von der Oberfläche der Pflanze aufhört und die Theile mehr mit Saft erfüllt werden; und sie treffen daher auf gleiche Weise bei Regen ein, so dass man das Verhalten verschiedener Pflanzen als Wetter-Prophezeiung benutzt. — Pflanzen, welche in wenig erhellten Räumen stehen, wenden sich immer nach

der Oeffnung, durch welche das Licht eindringt, was man davon abgeleitet hat, dass das wärmeerregende Vermögen des Lichts die Fasern auf dieser Seite durch eine stärkere Abdunstung verkürzt; eine Erklärung, die wohl nicht richtig sein möchte, da sonst in nördlichen Climaten alle Pflanzen nach Süden gebogen sein müssten; dagegen sieht man, dass bei einzeln stehenden Bäumen die Entwickelung der Aeste in der Krone auf der südlichen Seite üppiger ist, als auf der nördlichen. Verschiedene Pflanzen sind mit schraubenförmig gewundenen Fäden (*cirrhus*) versehen, womit sie nahe stehende Gegenstände umfassen und sich daran festhalten. Man hat diese Windungen ebenfalls der Wirkung des Lichts zugeschrieben, wiewohl dies hier weniger leicht einzusehen ist.

Die grünen Theile der Pflanzen sterben jährlich ab, was in den gemäsigten und kalten Zonen bei Annäherung des Winters eintrifft. Das durch den Frost erstarrte Wasser zerreisst durch die Ausdehnung des Eises die organischen Gebilde, welche beim nachherigen Schmelzen des Eises zu einer weichen Masse herunterfallen, welche bald die Farbe verändert und zerstört zu werden anfängt.

Die Bäume lassen ihre Blätter fallen, welche sich gerade an der Vereinigung des Blattstieles mit den Zweigen von denselben ablösen, und bisweilen zuvor ihre Farbe in Gelb, Rothgelb oder Roth verändern. Bei allen denjenigen Pflanzen, welche vor Annäherung des Herbstes reife Samen gegeben haben, stirbt der ganze samengebende Stengel ab und trocknet aus, indem die Samen reif werden, und das Samentragen ist dabei so bestimmt die Ursache der Vertrocknung des Stengels, dass Pflanzen mit jähriger Wurzel (d. h. welche jährlich ausgehen) mehrere Jahre lang am Leben erhalten werden können, wenn man immer den Stengel abschneidet, ehe er in Blüthe geht, worauf die Wurzel nach und nach einen neuen treibt. Man hat sogar hiervon in der Landwirthschaft Vortheil gezogen, indem man z. B. Winterroggen so früh säet, dass er noch vor dem Herbste eine fette Grasmasse gibt, die man abmähet, um sie als Futter zu benutzen, und das nachher Aufwachsende im nächsten Jahre in Samen gehen lässt. Was das Alter der vieljährigen Pflanzen betrifft, so weiss man nichts mit Sicherheit darüber. Bei den

Sträuchern sterben alte Wurzeln und Stämme, während aus ihnen ausgeschossene neue Wurzeln und Stämme zu leben fortfahren. Hohe Bäume sterben selten an Alter; sieht man einen vertrockneten Baum, so ist er gewöhnlich in Folge von Zufälligkeiten ausgegangen. Die Bäume nehmen beständig an Dicke zu, aber bei einem gewissen Alter stirbt und fault der Kern, und dies nimmt beständig zu, bis dass zuletzt nur das zunächst der Rinde sitzende Holz frisch ist, wo dann der Baum gewöhnlich durch Stürme abgebrochen und umgeworfen wird, und ausgeht.

Nähere Bestandtheile der Pflanzen.

Die Anzahl der einzelnen, in dem Pflanzenreich gebildeten Stoffe ist sehr gross; der grösste Theil davon ist vielleicht noch unbekannt. Die im Thierreiche erzeugten Stoffe sind dagegen bei weitem nicht so mannigfaltig. Gewisse Stoffe sind allen Pflanzen gemeinschaftlich, und scheinen das Material zu sein, woraus die anderen nachher bereitet werden sollen. Solche sind Zucker, Gummi, Stärke, einige Säuren, der grüne Farbstoff der Blätter u. s. w., wiewohl auch diese bisweilen bei ungleichen Geschlechtern veränderlich sind. Einige Stoffe sind gewissen natürlichen Ordnungen eigenthümlich, andere gewissen Geschlechtern, und seltener ist ein Pflanzenstoff blos einer einzigen Species eigenthümlich. Ich habe in dem Vorhergehenden erwähnt, dass die näheren Bestandtheile der Pflanzen, z. B. Zucker, fette Oele, flüchtige Oele, für sich eigene Genera ausmachen, in welchen sich mehrere Species finden; z. B. von Zucker kennen wir den Rohr-, Trauben-, Manna- und noch mehrere Arten von Zucker; von fetten Oelen ist die Anzahl der Arten noch grösser. Es ist noch nicht möglich, durch Versuche mit voller Gewissheit auszumitteln, ob diese ungleichen Species von einer und derselben Art Stoffe von der Ungleichheit in den Proportionen ihrer Elemente oder ob sie vielleicht von einer grösseren oder kleineren Menge fremder Körper herrühren, die innig mit dem gemeinschaftlichen, allen Species gleichen Hauptstoffe verbunden sind. Dieses Verhältniss zur völligen Gewissheit ausgemacht zu haben, wäre

für die Pflanzenchemie, zumal für die Lehre von der atomistischen Zusammensetzung der Stoffe, von der höchsten Wichtigkeit.

Die Ordnung, in welcher die Pflanzenstoffe abgehandelt werden, kann gleichgültig sein, wenn sie nur auf ein Prinzip gegründet ist. Das Richtigste wäre wohl, zuerst solche Stoffe abzuhandeln, welche allen Pflanzen gemein sind, darauf solche, welche grösseren oder kleineren Pflanzengruppen angehören, und zuletzt diejenigen, welche nur einzelnen Species zukommen; so lange aber nicht die Art, wie die specielleren Stoffe aus den allgemeineren gebildet werden, bekannt ist, bleibt eine solche Eintheilung ohne besonderen Vortheil. Um die electrochemische Ordnung zu befolgen, welche für die Aufstellung der unorganischen Natur vielleicht das einzige richtige Prinzip ist, wiewohl sie weniger leicht auf die organische anwendbar ist, will ich die Pflanzenstoffe in drei Hauptklassen eintheilen: *saure*, *basische* und *indifferente*.

Unter der ersten Klasse, oder den *sauren*, verstehe ich solche, welche auf blaue Pflanzenfarben sauer reagiren, mehr oder weniger deutlich sauer schmecken und mit Salzbasen unorganischen Ursprungs neutrale Salze bilden, also mit einem Worte Pflanzensäuren.

Die zweite Klasse, oder die *basischen* Pflanzenstoffe, umfasst die sogenannten Pflanzenalkalien, oder richtiger die vegetabilischen Salzbasen, welche erst seit 1816 entdeckt sind, und wovon wir also wahrscheinlich erst eine sehr geringe Anzahl kennen, im Vergleich mit allen, welche existiren, und die mit der Zeit wahrscheinlich entdeckt werden.

Die dritte Klasse, oder die *indifferenten*, ist die grösste. Sie begreift alle solche Stoffe, welche nicht deutlich sauer oder basisch sind. Es fehlt ihnen dessen ungeachtet nicht die Verwandtschaft zu stärkeren Säuren und Basen, sie heben aber nicht durch die Vereinigung mit diesen ihre Eigenschaften als Säure oder als Salzbasis auf. Zu dieser Klasse gehören Zucker, Gummi, Stärke, Oele, Indigo u. s. w. Bei einer jeden dieser Klassen werde ich die Substanzen abhandeln, welche bestimmte Gattungen bilden; solche Substanzen aber, die nicht mit andern zu einer Gattung vereinigt werden können, werde ich bei den Pflanzen beschreiben, von denen sie hervorgebracht werden.

I. Klasse.

PFLANZENSÄUREN.

Mehrere Pflanzensäuren sind dem grössten Theile der Pflanzen gemein, z. B. Essigsäure, Aepfelsäure, Citronensäure u. a. Diese zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, dass sie starke Säuren, mit einer grossen Sättigungscapacität, sind. Andere dagegen gehören nur gewissen Pflanzengeschlechtern an, z. B. die Chinasäure. Freie Pflanzensäuren finden sich meist in Früchten und dem gröberen Zellgewebe, welches ihr Fleisch ausmacht, und bisweilen in Pflanzenblättern, die dann von solcher Natur sind, dass sie jährlich abfallen. Man findet sie dagegen niemals in Samen, in Wurzeln oder in herzblattlosen Pflanzen. Mit Kalk oder Kali gesättigt, findet man sie in den Pflanzensäften in allen Theilen der Pflanzen.

Die Anzahl dieser Säuren ist sehr gross. Wir kennen schon mehr als 30 davon, und fast jede gut ausgeführte Analyse eines zuvor nicht bekannten Pflanzenstoffes macht uns mit neuen bekannt. Es ist einleuchtend, dass in dem Grade, als die Anzahl derselben zunimmt, das Interesse der ausführlichen Kenntniss einer jeden einzelnen Säure in chemischer Hinsicht vermindert wird, und dass, wenn auch alle die Säuren, welche jetzt hinsichtlich ihrer Eigenschaften mehr oder weniger gut untersucht sind, vollständig gekannt wären, eine so ausführliche Beschreibung derselben, wie von den unorganischen Säuren, für den Leser doch nicht von Interesse sein würde. Die allgemein vorkommenden Pflanzensäuren dagegen interessiren eben so sehr, wie die unorganischen; sie werden, wie diese, bei chemischen Versuchen als Reagentien angewendet, und ihre Salze sind oft von einer bedeutenden technischen oder medicinischen Anwendbarkeit. Ich habe dieselben daher schon früher abgehandelt. Sie sind: Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure. Ich werde mich also hier auf die Beschreibung der weniger allgemeinen Säuren beschränken. Diejenigen Säuren dagegen, welche sich nicht fertig gebildet in der Natur vorfinden, sondern durch Einwirkung chemischer Reagentien aus Pflanzenstoffen erzeugt werden, wie die Talgsäure, Oelsäure,

Margarinsäure, Camphersäure, Korksäure u. a., werde ich bei den Substanzen abhandeln, woraus sie entstehen.

Traubensäure (*Acidum paratartaricum*).

Diese Säure ist in den sauren Weintrauben enthalten, und wurde von Kestner zu Thann entdeckt, welcher aus dem Weinstein der Weine der dortigen Gegend Weinsäure im Grossen fabricirt. Er hielt sie anfänglich für Oxalsäure und suchte sie als solche zu verkaufen; aber John zeigte 1819, dass sie eine eigenthümliche Pflanzensäure sei, und 1820 stellten Gay-Lussac und Walchner Versuche darüber an, die in dieser Hinsicht keinen Zweifel liessen.

Um diese Säure zu bereiten, sättigt man den Weinstein saurer Weine mit kohlensaurem Natron und lässt das weinsaure Doppelsalz krystallisiren. Das traubensaure Doppelsalz krystallisirt nicht und bleibt in der Mutterlauge. Man entfärbt diese so viel als möglich durch Thierkohle, fällt sie alsdann mit einem Kalkerde- oder Blei-Salz, und zersetzt den Kalk-Niederschlag durch Schwefelsäure oder den Blei-Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Die Auflösung enthält alsdann sowohl Traubensäure als Weinsäure; erstere krystallisirt zuerst, und die Weinsäure scheidet sich nicht eher in Krystallen aus, als bis die Mutterlauge Syrupsconsistenz zu bekommen anfängt.

Die Traubensäure bildet wasserklare, schiefe, rhombische Prismen. Sie schmeckt stark sauer, wie die Weinsäure, ist ohne Geruch, leicht schmelzbar und wird beim Erhitzen gelb. Bei der trocknen Destillation gibt sie dieselben Produkte wie die Weinsäure, darunter ist aber eine erst bei der Untersuchung der Destillationsprodukte der Traubensäure entdeckte Säure enthalten, die wir Brenztraubensäure nennen können, und die ich weiter unten ausführlicher beschreiben werde.

Die krystallisirte Traubensäure enthält 2 Atome oder 21,306 Procent Wasser, wovon sie die Hälfte bei einer mässig erhöhten Temperatur verliert, indem dabei die Säure zu einem weissen Pulver zerfällt und sich in wasserhaltige Traubensäure verwandelt. Dieser Gewichtsverlust beträgt also 10,653, die andere Hälfte des Wassers lässt sich aber

nur durch Vereinigung der Säure mit einer Basis ausscheiden. Nach Walchner bedarf die krystallisirte Säure ungefähr 5¾ Th. Wassers von + 15° zur Auflösung. In Alkohol ist sie weniger löslich als in Wasser.

Die Traubensäure bildet mit der Weinsäure eines der merkwürdigsten Beispiele von Körpern von gleicher Zusammensetzung und ungleichen Eigenschaften, die Traubensäure hat nämlich genau dieselbe Zusammensetzung und dieselbe Sättigungscapacität wie die Weinsäure; sie besteht in 100 Theilen aus 36,81 Kohlenstoff, 3,00 Wasserstoff und 60,19 Sauerstoff, welcher Zusammensetzung die Formel $C^4 H^4 O^5$ entspricht. Ihre Sättigungscapacität ist ⅕ von ihrem Sauerstoffgehalt, nämlich 12,038. Ein besonderes Zeichen ist für diese Säure nicht vorgeschlagen worden, und da diese Zeichen eigentlich nur zur Bezeichnung der Atomgewichte bestimmt sind und die Traubensäure dasselbe wie die Weinsäure hat, so kann sie auch mit demselben Zeichen bezeichnet werden.

Die *traubensauren Salze*, wiewohl sie in mancher Hinsicht von den entsprechenden weinsauren Salzen verschieden sind, haben doch eine gewisse Analogie mit diesen, und enthalten gewöhnlich dieselbe Anzahl von Wasseratomen wie diese. Ihr Geschmack ist derselbe wie der der entsprechenden weinsauren Salze; auch verhalten sie sich in der Hitze wie diese, sie sind aber durch ihre Krystallform und durch den Grad ihrer Löslichkeit von ihnen verschieden.

Traubensaures Kali, $\dot{K}\bar{\bar{T}}$, das neutrale Salz ist in Wasser sehr löslich; die bis zur Syrupsconsistenz concentrirte Auflösung trocknet zu einer Salzmasse ein, ohne deutliche Krystalle zu bilden. Das *zweifach-saure* Salz, $\dot{K}\bar{\bar{T}}^2$, ist etwas weniger löslich als der Weinstein, und krystallisirt beim Abdampfen in kleinen Prismen, die 1 Atom Wasser enthalten.

Traubensaures Natron, $\dot{N}a\bar{\bar{T}}$. Nach Walchner krystallisirt es in 4 und 6seitigen Prismen, die in der Luft unveränderlich sind, bei + 100° nichts an Gewicht verlieren, und in Wasser leicht löslich sind.

Traubensaures Kali-Natron, $\dot{K}\bar{\bar{T}} + \dot{N}a\bar{\bar{T}}$, ist in Wasser sehr löslich, und trocknet wie das einfache Kalisalz zu

einer Salzmasse ein, in der keine bestimmten Krystalle zu unterscheiden sind.

Traubensaures Ammoniak, $NH^4\bar{T}$, ist in Wasser sehr löslich. Beim Abdampfen verwandelt es sich in zweifach-saures Salz, welches in kleinen, schwerlöslichen Prismen krystallisirt.

Traubensaure Baryterde, $\dot{Ba}\,\bar{T}$, schlägt sich als ein weisses, wenig lösliches Pulver nieder; löslich in überschüssiger Säure.

Traubensaure Strontianerde, $\dot{Sr}\,\bar{T}$. Fast unlöslich, auch in Säure-Ueberschuss nicht viel löslicher.

Traubensaure Kalkerde, $\dot{Ca}\,\bar{T}$. Dieses Salz ist viel weniger löslich als die weinsaure Kalkerde. Es schlägt sich in weissen Flocken nieder, wenn man die Säure oder ein Salz derselben in die Auflösung eines Kalksalzes giesst. Selbst die gesättigte Auflösung von schwefelsaurer Kalkerde wird nach einiger Zeit von der Traubensäure getrübt, eine Eigenschaft, welche die Weinsäure nicht besitzt. Die traubensaure Kalkerde bietet ein leichtes Mittel zur Unterscheidung von Traubensäure und Weinsäure dar. Man schlägt das Kalksalz nieder, löst es wieder in sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, und sättigt die Auflösung mit kaustischem Ammoniak. Das traubensaure Salz schlägt sich sogleich oder nach wenigen Augenblicken in Gestalt eines sehr feinen, sich schwer absetzenden Pulvers nieder; die Auflösung des weinsauren Salzes dagegen wird nicht getrübt, und setzt nach einigen Stunden kleine, glänzende und durchsichtige Krystalle auf die Wände des Gefässes ab. — Die traubensaure Kalkerde enthält, gleich der weinsauren, 4 Atome oder 21,77 Procent Wasser. In heisser Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, gibt sie nach dem Erkalten Krystalle von Traubensäure.

Die *traubensauren Salze von Talkerde, Manganoxydul, Zinkoxyd und Eisenoxydul* sind wenig lösliche Niederschläge.

Traubensaures Eisenoxyd, $\ddot{Fe}\,\bar{T}^3$, ist mit gelblichbrauner Farbe in Wasser löslich; es entfärbt sich aber, nach Walchner, nach und nach, indem es in Oxydulsalz übergeht. Das Oxydsalz wird nicht durch Ammoniak getrübt,

und die damit vermischte Auflösung gibt beim Abdampfen gelblich-braune Krystallkörner, die in Wasser löslich sind und Ammoniak enthalten.

Traubensaures Bleioxyd, $\dot{\mathrm{Pb}}\,\overline{\mathrm{T}}$. Es ist wenig löslich, besonders in der Kälte, und schlägt sich als ein weisses Pulver nieder, welches kein Wasser enthält. Giesst man essigsaures Bleioxyd in eine heisse Auflösung von Traubensäure, so lange bis der anfänglich sich wieder auflösende Niederschlag bleibend wird, und lässt die filtrirte Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt das traubensaure Bleioxyd in kleinen glänzenden Körnern. Beim Erhitzen verknistern sie heftig, geben Wasser und zerfallen zu Staub. Das traubensaure Bleioxyd ist durch Schwefelwasserstoffgas leicht zu zersetzen.

Traubensaures Zinnoxydul, $\dot{\mathrm{Sn}}\,\overline{\mathrm{T}}$, ist auflöslich und krystallisirt in farblosen Prismen.

Traubensaures Kupferoxydul, $\dot{\mathrm{Cu}}\,\overline{\mathrm{T}}$, ist in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen. In der Luft verwandelt es sich leicht in basisches Oxydsalz.

Traubensaures Kupferoxyd, $\dot{\mathrm{Cu}}\,\overline{\mathrm{T}}$, ist grün, in Wasser unlöslich.

Traubensaures Quecksilberoxydul, $\dot{\mathrm{Hg}}\,\overline{\mathrm{T}}$, ist ein weisser Niederschlag, der sich, nach Walchner, am Lichte schwärzt.

Traubensaures Silberoxyd, $\dot{\mathrm{Ag}}\,\overline{\mathrm{T}}$. Es ist, wie das vorige, ein im Licht sich schwärzender, weisser Niederschlag. Es enthält 1 Atom Wasser. In Ammoniak aufgelöst und in der Wärme abgedampft, setzt es metallisches Silber ab, welches sich zuweilen auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines glänzenden Metallhäutchens ansammelt. Das weinsaure Salz zeigt dieselbe Erscheinung. Vermischt man aber das Silbersalz mit dem Kalisalz, so wird das Metall nicht reducirt, und beim Abdampfen setzt sich das Doppelsalz in kleinen Krystallen ab.

Traubensaures Kali-Antimonoxyd, $\dot{\mathrm{K}}\,\overline{\mathrm{T}} + \dddot{\mathrm{Sb}}\,\overline{\mathrm{T}} + 2\,\dot{\mathrm{H}}$. Man erhält es, wenn man zweifach-traubensaures Kali mit Wasser und Antimonoxyd kochen lässt. Es krystallisirt in farblosen Rhomboëdern oder in 4 seitigen Prismen mit rhombischer Basis und 4 flächiger Zuspitzung. Nach diesem Salz krystallisirt ein anderes in kleinen und leichten Nadeln heraus, welche

beim

beim Trocknen in der Sonne milchweiss werden, und dem syrupartigen, weinsauren Kali-Antimonoxyd zu entsprechen scheinen.

Von der Traubensäure hat man noch keine technische Anwendung gemacht; aber offenbar würde man dieselbe statt der Weinsäure anwenden können.

Brenztraubensäure, (*Acidum pyruvicum* *).

Diese Säure entsteht bei der trocknen Destillation sowohl der Weinsäure als der verwitterten Traubensäure. Man legt die Säure in eine tubulirte Glasretorte, die mit einer ebenfalls tubulirten Vorlage versehen ist, und erhitzt die Retorte in der Sandkapelle eines Ofens, worin die Temperatur mit einiger Sicherheit regulirt werden kann. Die Säure schmilzt, bläht sich auf und färbt sich gelb, braun und zuletzt schwarz. Die Temperatur darf hierbei nicht $+200^{\circ}$ übersteigen, wenigstens nicht zu Anfang der Operation. Die geschmolzene Masse bläht sich beständig auf und droht überzusteigen, was man dadurch verhindert, dass man den Tubulus öffnet und die Masse mit einem dicken Kupfer- oder Platindraht umrührt, wodurch sie wieder zusammenfällt und die Destillation fortgesetzt werden kann. Ohne diese Vorsichtsmaasregel geschieht es, dass die Retorte am Boden ganz leer wird und die ganze Masse sich in das Gewölbe derselben hängt, wodurch die Destillation nicht allein verlangsamt wird, sondern die aufgeblähte Masse auch bei gegebener stärkerer Hitze in den Retortenhals übergeht. Man muss daher sehr Acht geben und die Masse sehr oft umrühren. In die Vorlage geht eine anfangs ganz farblose Flüssigkeit über, von eigenem saurem Geruch, worin jedoch der der Essigsäure sehr erkennbar ist. Zugleich entwickelt sich ein beständig fortfahrender Strom von Kohlensäuregas, welcher eine Portion Essigsäure und Brenztraubensäure dampfförmig mit wegführt. Später färbt sich das Destillat gelblich, und wird immer concentrirter, jedoch niemals braun, wenn nicht die Temperatur zuletzt $+220^{\circ}$ übersteigt. Der Rückstand in der Retorte

*) In Beziehung auf den Ursprung der Traubensäure aus der Weintraube, Uva.

wird am Ende kohlschwarz, verliert die Zähigkeit, kocht ohne sich aufzublähen, und wenn bei + 220° nichts mehr übergeht und der schwarze Rückstand halb flüssig ist, ist die Operation beendigt. Würde man die Hitze noch weiter verstärken, so würde auch dieser Rückstand zersetzt werden, wobei sich, ausser brennharen Gasen, Brandöl und ein braunes Liquidum entwickeln, von denen das Destillat nur schwer zu reinigen wäre. Dieser Rückstand ist nach dem Erkalten hart und etwas porös, sieht wie Kohle aus, löst sich nicht in Wasser, aber grossen Theils in Alkohol, besonders warmem, und noch mehr in kohlensaurem Alkali, welches ein kieselhaltiges schwarzes Pulver zurücklässt, dessen Kieselerdegehalt von der Retorte herrührt. Dieser schwarze Rückstand besteht aus mehreren, theils schwarzen, theils braunen elektronegativen Substanzen, die zur Klasse der schwachen Säuren gehören, schwer von einander zu trennen und bis jetzt noch wenig untersucht sind.

Die überdestillirte Säure enthält nicht sichtlich Brandöl, aber was zuletzt übergeht, trübt sich beim Verdünnen. Sie riecht nach Essigsäure, aber zugleich brenzlich, sie hat einen brennend-sauren Geschmack, gelbe Farbe und die Consistenz von Schwefelsäure. Die zuletzt übergehende Portion ist so concentrirt, dass ihr spec. Gewicht 1,28 sein kann. In dem Grade als sie concentrirter ist, enthält sie weniger Essigsäure und riecht auch weniger sauer. Sie enthält Spuren eines flüchtigeren und leichteren Körpers als Wasser (wahrscheinlich Holzgeist), Essigsäure, Brenztraubensäure, Brenzweinsäure und mehrere besondere, theils extractartige, theils harzartige Stoffe. Um von diesen die flüchtigeren Säuren zu trennen, destillirt man das Ganze im Wasserbad, ohne dabei die Vorlage zu lutiren, weil sich Kohlensäuregas entwickelt. Die Destillation geht sehr langsam, und in der Retorte bleibt zuletzt ein dunkelbrauner Syrup zurück, worin beim Erkalten zuweilen Krystalle von Brenzweinsäure anschiessen. Mit Wasser vermischt, trübt sich dieser Syrup unter Absetzung einer harzigen Substanz.

Die im Wasserbade überdestillirte Säure ist indessen nicht farblos, und kann selbst bei der Destillation im luftleeren Raum nicht farblos erhalten werden; sie scheint nicht destillirt oder sogar nicht einmal abgedunstet werden zu können,

ohne dabei eine partielle Zersetzung zu erleiden, weshalb sie auch beim Umdestilliren stets den erwähnten braunen Syrup zurücklässt, aber dann stets ohne Krystalle von Brenzweinsäure. Die im Wasserbade destillirte Säure besteht hauptsächlich aus Essigsäure und Brenztraubensäure. Aus theoretischen Gründen könnte man auch Ameisensäure darin vermuthen, allein bei meinen wiederholten Versuchen, sie in Vermischung mit Salzen von Platin, Silber oder Quecksilber aufzukochen, war niemals eine solche Reduction von Metall zu bemerken, wie sie aus der Gegenwart von Ameisensäure folgen müsste.

Um die Brenztraubensäure rein und frei von Essigsäure zu erhalten, wird sie mit frisch gefälltem, noch nassem kohlensauren Bleioxyd gesättigt, welches anfangs ohne Rückstand aufgelöst wird; nach einer Weile aber fängt das Bleisalz in feinen Körnchen niederzufallen an, die zuletzt die ganze Masse erfüllen. Man setzt so lange kohlensaures Bleioxyd hinzu, als sich noch Kohlensäuregas entwickelt; Wärme darf man aber nicht anwenden, wodurch die Säure sogleich verändert werden würde. Da sich das Bleisalz nicht sogleich vollständig niederschlägt, lässt man die Masse 24 Stunden lang an einer kalten Stelle stehen, nimmt dann den Niederschlag auf ein Filtrum und wäscht ihn mit wenigem kalten Wasser aus, worin das Salz in geringer Menge löslich ist. Die abgelaufene Mutterlauge wird zum freiwilligen Verdunsten oder in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gestellt, wobei sich die Essigsäure verflüchtigt, mit Hinterlassung eines farblosen, sauren, gummiartigen, brenztraubensauren Bleioxyds. Ist dieses beim Verdunsten gelb geworden, so bekommt man keine reine Säure mehr daraus. — Das brenztraubensaure Bleioxyd wird mit ganz wenigem Wasser vermischt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die saure Auflösung wird im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedunstet. Gleich nach der Zersetzung des Salzes ist sie vollkommen farblos, nimmt aber beim Verdunsten einen Stich ins Gelbe an.

Die so dargestellte Säure bildet einen dicken Syrup, der auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure im luftleeren Raum nicht krystallisirt und sich nicht weiter concentrirt. In der Kälte ist sie geruchlos, beim Erwärmen riecht sie schwach, aber stechend sauer, salzsäureartig. Sie schmeckt

scharf sauer und hintennach bitter. Mit Wasser, Alkohol und Aether lässt sie sich nach allen Verhältnissen vermischen.

Die Zusammensetzung der Brenztraubensäure ist so, dass sie auf dieselbe Anzahl von Sauerstoffatomen, welche in der Weinsäure oder Traubensäure enthalten ist, 1½ mal so viele Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome enthält. Sie besteht, nach einer von mir angestellten Analyse, aus:

		Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	—	45,80	6	46,042
Wasserstoff	—	3,68	6	3,763
Sauerstoff	—	50,52	5	50,195

Ihr Atomgewicht ist 996,116, und ihre Sättigungscapacität 10,2. Sie kann mit $_p\bar{U} = C^6 H^6 O^5$, bezeichnet werden.

Wenn man sich eine theoretische Vorstellung von dem Verhältniss zwischen der Zusammensetzung dieser Säure und der Traubensäure machen will, so scheint kein Grund vorhanden zu sein, diese beiden Säuren als verschiedene Oxydationsstufen von einem und demselben Radikal zu betrachten, indem uns Gründe aus der unorganischen Natur vorliegen, in Säuren, welche 5 Atome Sauerstoff enthalten, ein Doppelatom vom Radikal anzunehmen, dem zufolge dann die Weinsäure oder Traubensäure aus $2C^2H^2 + 5O$, und die Brenztraubensäure aus $2C^3H^3 + 5O$ bestände. Vergleicht man damit die Zusammensetzung der Brenzweinsäure, so wie sie Pelouze gefunden hat (Bd. V. pag. 442), so findet man, dass 1 Atom Brenztraubensäure durch Verlust von 1 Atom Kohlensäure sich in Brenzweinsäure verwandelt, denn

1 At. Brenzweinsäure	=	$5C + 6H + 3O$
1 At. Kohlensäure	=	$C + 2O$
1 At. Brenztraubensäure	=	$6C + 6H + 5O$

Ob die bei der Destillation der Brenztraubensäure stattfindende Entwickelung von Kohlensäure auf einer Umwandlung in Brenzweinsäure beruhe, war nicht mit Sicherheit zu entscheiden, denn in diesem Falle ist die Quantität der letzteren Säure so sehr gering, dass sie von der grösseren Menge zugleich gebildeter, extractartiger Zersetzungsprodukte ganz versteckt wird.

Die Brenztraubensäure verbindet sich mit Basen zu Salzen; von welchen verschiedene recht gut krystallisirt erhalten

werden; allein sie zersetzt sich durch Wärme leicht, selbst in ihren Verbindungen mit den stärkeren Basen, so dass man die Säure beim Sättigen nicht sehr concentrirt anwenden muss, weil sie dabei sogleich gelb oder braun wird. Ueberdies haben diese Salze die Eigenschaft, in zwei Modificationen existiren zu können, von denen ich die eine die *krystallinische* und die andere die *gummiähnliche* nennen will. Die erstere entsteht, wenn die Mitwirkung der Wärme ausgeschlossen wird, und desto sicherer je kälter die Bereitung des Salzes geschehen kann. Die letztere dagegen entsteht, wenn eine verdünnte Lösung des Salzes gekocht und sodann abgedunstet wird. Am sichersten glückt ihre Bereitung, wenn die Verdunstung in der Wärme geschieht; aber sie tritt auch bei freiwilliger Verdunstung ein, wenn die Verwandlung beim Kochen richtig vor sich gegangen ist. Bei einigen, z. B. bei den Salzen der alkalischen Erden, entsteht sie durch eine ganz gelinde Erwärmung, und es ist mir nicht bekannt, dass das Salz dann aus der gummiähnlichen Modification wieder in die krystallinische zurückgeführt werden kann. Eine im Kochen gesättigte Lösung eines Salzes in seiner krystallinischen Modification schiesst in den meisten Fällen beim Erkalten wieder an, so dass zur vollständigen Umwandlung bestimmt erfordert wird, dass die Lösung, welche erwärmt wird, eine etwas verdünnte sei. Die trocknen Salze beider Modificationen ertragen keine höhere Temperatur, ohne gelb zu werden. Viele gelben sich bei + 100° C., mehrere ertragen diese Temperatur; aber bei 120° C. werden sie alle gelb. Sie erhalten dabei eine citronengelbe Farbe, welche in höherer Temperatur schön orangegelb wird. Diese Veränderung ist von gleicher Art wie die, welche die wasserhaltige Säure von der Wärme erleidet, nur mit dem Unterschied, dass sie mit einer so schwachen Basis wie Wasser weit vollständiger wird. Von concentrirter Schwefelsäure werden die trocknen Salze dieser Säuren schwer zersetzt. Das Gemenge erwärmt sich wenig oder gar nicht. Wird es gelinde erwärmt, so bekommt es einen stechend sauren Geruch, welcher dem von sehr verdünntem Salzsäuregas ähnelt. Wird es im Wasserbade destillirt, so geht etwas unveränderte Brenztraubensäure über, aber lange bevor die Masse den Siedpunkt erreicht hat, wird sie

Kupferoxyd aus einer in der Wärme concentrirten Lösung eine Portion Kupferoxydsalz von der krystallinischen Modification abgeschieden hätte.

Wenn das neutrale Natronsalz mit etwas concentrirter Brenztraubensäure gerieben wird, so verbindet es sich damit zu einem *sauren Salz*, welches sich bald zu einer durchscheinenden Gallerte verdickt, und zu einer geborstenen Masse eintrocknet, die vom Glase ablässt. Alkohol zieht aus dem trocknen Salze das, was an Säure zu viel hinzugesetzt ward, und lässt ein leichtes aufgeschwollenes weisses Pulver zurück, welches bitter und sehr schwach säuerlich schmeckt, aber Lackmuspapier stark röthet. Abermals aufgelöst, bleibt dann nach dem Eintrocknen eine weisse gesprungene Masse zurück.

Brenztraubensaures Lithion, $\dot{L}\,{}_pU$, ist ziemlich schwerlöslich, schiesst in einer Rinde von Krystallkörnern an, und lässt sich, wenn die Lösung fast gesättigt ist, in der Wärme abdunsten, ohne gelb oder gummiähnlich zu werden; wenn aber eine sehr verdünnte Lösung im Wasserbade zur Trockne abgedunstet wird, so erhält man ein farbloses, hartes, indess nicht zerborstenes, gummiähnliches Salz, welches sich im Wasser leichter löst als das krystallisirte.

Brenztraubensaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\,{}_p\bar{U}$, kann schwerlich in fester Gestalt erhalten werden; und es hinterlässt nach freiwilligem Abdunsten eine zerfliessliche gelbe Masse von einem äusserst bitteren Geschmack, nicht von einem scharfen oder stechenden, wie von einem Ammoniaksalz, sondern ähnlich dem des bitteren Körpers, in den die Säure bei der Destillation im Wasserbade verwandelt wird. Diese Masse ist unlöslich in Aether und auch fast so im wasserfreien Alkohol; aber ätzendes Kali entwickelt viel Ammoniak aus ihr.

Brenztraubensaure Baryterde, $\dot{B}a\,{}_p\bar{U}$, schiesst in grossen, breiten, glänzenden Schuppen an, welche sich an der Luft unverändert halten. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, und enthält 5,45 Procent oder 1 Atom Krystallwasser; dies geht bei 100° C. fort, und das Salz bekommt dann ein milchweisses mattes Aussehen. Wird die Lösung des Salzes erwärmt, selbst nur ganz gelinde, so hat es sein Krystallisationsvermögen verloren und trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, welche, an der Luft getrocknet, 10,33 Procent oder

2 Atome Wasser enthält, und selbst in siedendem Wasser sehr schwerlöslich ist.

Brenztraubensaure Strontianerde, $\dot{Sr}\,{}_p\bar{U}$, ist weniger leichtlöslich als das vorhergehende, und schiesst bei freiwilliger Abdunstung zu einer krystallinischen zusammengewebten Masse an. Rührt man dieses trockne Salz mit Wasser an, so wird dieses dadurch atlasartig schimmernd. Aus seiner im Kochen gesättigten Lösung schiesst es beim Erkalten in denselben flimmernden Schüppchen an. Es enthält 12 Procent oder 2 Atome Krystallwasser. Die gummiähnliche Modification bildet ein farbloses durchscheinendes Salz, welches in gelinder Wärme Sprünge bekommt und milchweiss wird. Dann enthält es kein chemisch gebundenes Wasser mehr.

Brenztraubensaure Kalkerde, $Ca\,{}_p\bar{U}$, schiesst in einer Rinde von krystallinischen Körnern auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Durch Auflösung im kalten Wasser und freier Abdunstung bei niederer Temperatur erhält man sie wieder angeschossen; allein die geringste Erwärmung, bloss bis zur Wärme der Hand, versetzt sie in die gummiähnliche Modification. Sie giebt kein saures Salz, weil Aether allen Ueberschuss an freier Säure auszieht.

Brenztraubensaure Talkerde, $\dot{Mg}\,{}_p\bar{U}$, kann schwerlich anders als in der gummiähnlichen Modification erhalten werden. Doch giebt sie auf der Oberfläche einige Zeichen von körnigen Krystallen. Sie wird in gelinder Wärme leicht gelb. Die Salze der alkalischen Erden werden von kohlensaurem Alkali gefällt, ohne dass der Niederschlag sich wiederum löst.

Brenztraubensaure Thonerde, $\ddot{Al}\,{}_p\bar{U}^3$, trocknet zu einem Syrup ein, der weich bleibt. Das in Ueberschuss angewandte Hydrat der Erde schwillt zu einem gelatinösen basischen Salze auf. Die Lösung des Salzes wird weder von ätzenden, noch von kohlensauren Alkalien gefällt.

Brenztraubensaure Beryllerde, $\ddot{\bar{G}}\,{}_p\bar{U}^3$, trocknet zu einer durchsichtigen, gesprungenen, süss schmeckenden Masse ein. Der Ueberschuss der Beryllerde verwandelt sich in ein basisches Salz. Die Auflösung des Salzes wird nicht von ätzendem oder kohlensaurem Alkali gefällt.

Brenztraubensaure Yttererde, $Y\,{}_p\overline{U}$, trocknet zu einer klaren, harten, nicht gesprungenen, zuckersüssen Masse ein. Bei Wiederauflösung in Wasser setzt sich ein Theil des Salzes in weissen Flocken ab, und das aufgelöste, abermals eingetrocknet, erzeugt eine gummiähnliche Masse wie zuvor. Am besten erhält man das neutrale Yttererdesalz, wenn man zu einer concentrirten Lösung von brenztraubensaurem Natron eine Lösung von Chloryttrium hinzusetzt; dann schiesst das Salz nach einigen Stunden in Form einer Rinde von weissen Körnern an. Es ist etwas schwerlöslich in Wasser. Die Lösung wird sowohl von ätzendem als kohlensaurem Alkali gefällt, aber von einem Ueberschusse desselben wieder gelöst.

Brenztraubensaure Zirkonerde, $Zr\,{}_p\overline{U}^3$, ist löslich in Wasser, und wird nicht von ätzendem Ammoniak gefällt.

Brenztraubensaure Thorerde, $\dot{Th}\,{}_p\overline{U}$, verhält sich ähnlich.

Brenztraubensaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\,{}_p\overline{U}$, giebt bei freiwilliger Abdunstung eine milchweisse, unregelmässig angeschossene Masse, bestehend aus kleinen Krystallschüppchen, ganz dem Strontiansalze ähnlich. Ein Mal abgesetzt, ist das Salz sehr schwerlöslich in Wasser, und die Krystallschüppchen geben der Flüssigkeit beim Umrühren ein schimmerndes Ansehen. Das Salz löst sich leichter in warmem Wasser, und geht beim Abdunsten in der Wärme in die gummiähnliche Modification über. Es wird leicht braun, aber der grösste Theil des Gefärbten bleibt bei abermaliger Behandlung des Salzes mit Wasser ungelöst. Das gummiähnliche Salz ist leicht löslich in Wasser.

Brenztraubensaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\,{}_p\overline{U}$, erhält man in seiner krystallinischen Modification, wenn man in eine kalte, fast gesättigte Auflösung des Natronsalzes einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul legt und die Oberfläche der Flüssigkeit mit Oel übergiesst, um die Bildung eines basischen Oxydsalzes zu verhüten. Die Flüssigkeit wird sogleich dunkelroth, und nach 24 Stunden ist sie erfüllt mit krystallinischen Körnern von einer heller rothen Farbe als die Flüssigkeit. Diese Krystallkörner können durch kaltes Wasser, in welchem sie sich schwer lösen, befreit werden von der rothen Mutterlauge, welche eine Portion von Oxydulsalz

aufgelöst enthält, möglicherweise in Form eines Doppelsalzes. Das ausgewaschene Salz, durch Auspressen vom Wasser befreit und über Schwefelsäure getrocknet, hat eine schöne fleischrothe Farbe, fast wie ein Kobaltsalz, und verändert sich in trockner Form an der Luft nicht. Es löst sich sehr wenig in Wasser; die Lösung zieht sich in's Gelbe, schmeckt wie Eisenoxydulsalze, und wird von Ammoniak grau oder graublau gefällt.

In seiner gummiähnlichen Modification wird dieses Salz erhalten, wenn man Eisen mit Hülfe von Wärme in der etwas verdünnten Säure unter einer Decke von Oel auflöst. Die Auflösung geht langsam, und wird nach und nach so dunkelroth, dass sie ganz undurchsichtig erscheint. Wenn alle Wasserstoffentwickelung aufgehört, hat man eine dicke Flüssigkeit von einem süsslichen zusammenziehenden Geschmack. In der Wärme trocknet sie zu einer weichen Masse ein, welche in der Kälte erhärtet. Die Farbe derselben ist fast schwarz. Sie löst sich wieder, sowohl in Alkohol, als in Wasser mit dunkelrother Farbe, und, wenn die etwas verdünnte Lösung in der Wärme abgedunstet wird, fällt ein basisches Oxydsalz nieder, während sich in der Lösung ein neutrales Oxydsalz bildet, und die Farbe bedeutend heller wird.

Brenztraubensaures Eisenoxyd, $\dddot{F}e\,{}_{p}\bar{U}^{3}$, bereitet durch Auflösung von noch feuchtem Eisenoxydhydrat bis zur Sättigung der Säure, hat die gewöhnliche Farbe der Eisenoxydsalze. Es trocknet zu einer rothen, in Wasser und Alkohol wieder löslichen Masse ein. Seine Lösung wird nicht von ätzendem Ammoniak gefällt. Das Gemenge, der freiwilligen Abdunstung überlassen, giebt einen zähen Syrup, welcher sich wieder klar in Wasser löst und mit feuerfestem Alkali kein Ammoniak entwickelt. Das Eisenoxydsalz wird von ätzendem oder kohlensaurem Kali oder Natron nicht gefällt. Das Eisenoxydsalz dagegen, welches sich durch Oxydation an der Luft beim Abdunsten aus dem gummiähnlichen Oxydulsalz bildet, giebt einen braunen Niederschlag und löst sich ganz wenig in einem Ueberschuss des zugesetzten Fällmittels. Das *basische Oxydsalz*, welches niederfällt, wenn das Oxydulsalz sich an der Luft oxydirt, gleicht im Ansehen gefäll-

tem Eisenoxyd. Es löst sich mit dunkelrother Farbe in ätzendem Ammoniak.

Brenztraubensaures Kobaltoxyd, $\dot{C}o\ _p\bar{\bar{U}}$. Wenn man die reine Säure mit hineingelegten Stücken von kohlensaurem Kobaltoxyd sättigt, so löst sich dieses unter Aufbrausen zu einer rothen Flüssigkeit, aus der, in dem Maase als sie sich sättigt, ein rosenrothes körniges Pulver niederfällt. Dieses Salz ist, nachdem es sich einmal gefällt hat, sehr schwerlöslich in kaltem Wasser und in einem Zusatz von Brenztraubensäure. Durch Erwärmung im Wasser erhält man damit eine blassrothe Lösung, welche nach Abdunstung ein rothes, gummiähnliches, gesprungenes Salz zurücklässt, das in Wasser leichtlöslich ist. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man kohlensaures Kobaltoxyd in verdünnter kochender Säure löst, und auf diese Weise wird es am leichtesten in einiger Menge erhalten. Das Kobaltsalz ist unlöslich sowohl in ätzendem als kohlensaurem feuerfesten Alkali.

Brenztraubensaures Nickeloxyd, $\dot{N}i\ _p\bar{\bar{U}}$, verhält sich in beiden Modificationen ganz wie das Kobaltoxydsalz, nur mit dem Unterschied, dass es apfelgrün ist, und noch schwerlöslicher in Wasser als dieses.

Brenztraubensaures Zinkoxyd, $\dot{Z}n\ _p\bar{\bar{U}}$. Wenn kohlensaures Zinkoxyd in Stücken in der reinen Säure aufgelöst wird, so erwärmt sich das Gemenge; ist die Säure concentrirt, so wird sie gewöhnlich gelb, weshalb man sie mit wenigstens einem gleichen Volumen Wasser vermischen muss. Das Zinkoxyd löst sich zuerst zu einer klaren Flüssigkeit, welche, in dem Maase als sie sich sättigt, ein schneeweisses körniges Pulver absetzt. Die Mutterlauge trocknet zu einem farblosen, gesprungenen, gummiähnlichen, sauren Salze ein, welches vom Wasser zersetzt wird, mit Hinterlassung von vielem neutralen Salz. Das neutrale Salz ist in Wasser sehr wenig löslich. Bei 100° C. verändert es sich nicht, weder im Gewicht noch im Ansehen; allein bei einer noch höheren Temperatur wird es erst gelb, dann brandgelb, und nun verliert es sein chemisch gebundenes Wasser. Dies beträgt 18,37 Procent oder 3 Atome, von welchen es, selbst in wasserfreier Luft, bei 100° C. nichts abgiebt. Der Wassergehalt des Salzes wurde auf die Weise ausgemittelt, dass

man 0,98 Grm. davon mit destillirter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzte, die Säure über der Weingeistlampe abrauchte und das Salz gelinde glühte, bis es farblos wurde. Es wog dann 0,532 und löste sich ohne Rückstand in wenig kaltem Wasser. Berechnet man darnach das Atomgewicht des zerstörten Salzes, so findet man, dass es, auf 1 At. Zinkoxyd und 1 At. Säure, 3 At. Wasser enthält. Das gefundene Atomgewicht ist nämlich 1850,21 und das berechnete wird 1836,78.

Die gummiähnliche Modification wird am besten erhalten, wenn man Zink mit Hülfe einer starken Digestionswärme in der zuvor mit etwas Wasser verdünnten Säure löst, so lange sich Wasserstoffgas entwickelt, und sodann die Lösung im Wasserbade abdunstet. Man erhält eine durchsichtige gelbliche Masse, welche sich wieder leicht in Wasser löst. Wenn Zink in der kalten Säure aufgelöst wird, erhält man eine dicke Masse, gemengt aus dem gummiähnlichen aufgelösten und dem gefällten krystallinischen Salze, aber wenn diese im Wasserbade zur Trockne abgedunstet wird, so geht sie gänzlich in die gummiähnliche Modification über.

Brenztraubensaures Bleioxyd, $\dot{P}b\,{}_{p}\overline{U}$. Setzt man zur Brenztraubensäure kohlensaures Bleioxyd, am besten noch *feucht*, so löst es sich sogleich; allein nach einer Weile, wenn die Masse anfängt gesättigt zu werden, fällt es in Gestalt eines schweren körnigen Pulvers nieder. Um es von überschüssigem Bleioxyd ganz zu trennen, lässt man es unter bisweiligem Umrühren 24 Stunden lang gemengt mit der nicht gesättigten Mutterlauge stehen, welche unterdess bedeutend mehr von dem körnigen Salze abgesetzt hat. Auch erhält man das neutrale Salz, wenn man die Säure in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Bleioxyd einschüttet; es entsteht dabei sogleich kein Niederschlag, aber nach Verlauf von einigen Stunden verdickt sich die Masse zu einer Grütze von dem neutralen Salz, welches sich in Gestalt eines körnigen Pulvers absetzt. Wie langsam auch die Absetzung des Salzes geschieht, so wird es doch auf keine Weise krystallisirt. Es lässt sich durch Waschen von der anhängenden Mutterlauge befreien, und muss ohne alle Hülfe von Wärme getrocknet werden, wobei es ein feines Mehl bildet, welches nicht zusammenhaftet. Dieses Salz löst sich

etwas beim Waschen. Die durchgehende Lösung setzt nach einer Weile, selbst in der Wärme, einen Theil des Aufgelösten in Gestalt einer weissen Rinde ab, welche sich so fest an das Glas setzt, dass sie nur durch Auflösen fortgenommen werden kann. Bei freiwilliger Abdunstung der Flüssigkeit scheidet sich das Salz an der Oberfläche in Form einer Haut ab, welche allmählig reisst, und sich zuletzt in eine Sammlung von aufgebogenen Schüppchen verwandelt, ohne dass dabei etwas Krystallinisches gebildet wird. Geschieht die Abdunstung in der Wärme, z. B. bei 50° bis 60° C., so bleibt das Verhalten dasselbe, aber sowohl die Rinde als die abgesetzten Krystallschuppen werden dann citronengelb. Selbst das trockene Bleioxydsalz wird bei 100° C. gelb, ohne aber bemerkenswerth an Gewicht zu verlieren. Bei 110° C. wird es citronengelb und verliert partiell sein chemisch gebundenes Wasser, welches bei 120° vollständig fortgeht; aber dann ist das Salz brandgelb. Es enthält 1 Atom oder 4,48 Procent Wasser.

Das citronengelbe Salz, mit kohlensaurem Natron zersetzt, gab sowohl ein citronengelbes kohlensaures Bleioxyd, als auch eine citronengelbe Auflösung von dem Natronsalz, wovon der grösste Theil sich in der gummiähnlichen Modification befand. Die saure Flüssigkeit, welche so nahe wie möglich mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, und darauf der freiwilligen Abdunstung überlassen worden, trocknete zu einem gesprungenen gummiähnlichen Salze ein, welches sauer war und von Wasser zersetzt ward, mit Zurücklassung von unlöslichem neutralen Salz.

Die gummiähnliche Modification des Bleisalzes erhält man nur durch Doppelzersetzung mit einem gummiähnlichen Salze, z. B. mit dem Kalk- oder Barytsalze, welches man in Wasser auflöst und durch essigsaures Bleioxyd zersetzt. Es entsteht sogleich ein Niederschlag, welcher leicht und flockig ist, ohne zusammenzusintern.

Basisches brenztraubensaures Bleioxyd, $\dot{P}b^3 {}_p\overline{U} + \dot{H}$, wird erhalten, wenn man das neutrale mit ätzendem, durch Wasser verdünntem Ammoniak behandelt. Es bleibt dann ungelöst, löst sich aber in geringem Grade beim Waschen. Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche zuerst durchgeht, ist bleifrei, aber das Waschwasser trübt sich durch die

Kohlensäure der Luft. Doch ist des Aufgelösten sehr wenig. Das erhaltene Salz muss über Schwefelsäure getrocknet werden, damit es sich nicht kohlensäuert. Das Salz wurde durch Verbrennung analysirt, wobei das Fortgehende einen starken Geruch nach Mäuseharn besass, der lange im Zimmer verweilte.

Brenztraubensaures Wismuthoxyd, $\dot{Bi}\,{}_p\bar{\bar{U}}$. Geglühtes und geschlemmtes Wismuthoxyd löst sich langsam in Brenztraubensäure auf. Aber man erhält eine Verbindung, welche eingetrocknet ein zäher Syrup wird und wie Wismuthsalze schmeckt. Es trübt sich nicht bei Auflösung in Wasser, und wird weder von ätzenden, noch von kohlensauren Salzen gefällt, wohl aber von Schwefelwasserstoff.

Brenztraubensaures Uranoxyd, $\ddot{\bar{U}}\,{}_p\bar{\bar{U}}^3$, ist löslich in Wasser und sehr schön gelb.

Brenztraubensaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\,{}_p\bar{\bar{U}}$. Wenn kohlensaures Kupferoxyd mit der Säure gemengt wird, so löst es sich unter starkem Aufbrausen zu einer grünen Flüssigkeit, welche, wenn davon hernach noch mehr aufgenommen wird, das neutrale Salz als einen seladongrünen pulverförmigen Niederschlag absetzt. Die Mutterlauge trocknet zu einem klaren grünen Gummi ein, welches ein saures Salz ist, und welches bei Wiederauflösung in Wasser zersetzt wird.

Das neutrale Salz erhält man auch, wenn man einen grösseren Krystall von schwefelsaurem Kupferoxyd in eine Lösung des Natronsalzes stellt; die Masse wird dann nach und nach dick von einem entstandenen, fast weissen Niederschlag. Dieses Salz ist ganz schwerlöslich in Wasser, und kann deshalb ohne grossen Verlust ausgewaschen werden. Getrocknet, ohne Anwendung von Wärme, ist es fast weiss, aber nach dem Trocknen über Schwefelsäure fängt es an, sich in's Blaue zu ziehen; und, nachdem alle hygroskopische Feuchtigkeit entfernt worden, ist es hellblau. In diesem Zustand enthält es 1 Atom Krystallwasser.

Dieses Salz giebt mit Wasser eine Lösung, die zwar nach Kupfer schmeckt, aber nur einen ganz geringen Stich in's Grüne besitzt. Eingetrocknet bei gewöhnlicher Temperatur der Luft, hinterlässt es das Salz weiss und pulverförmig. In siedendem Wasser löst es sich etwas mehr, und

die Flüssigkeit ist deutlich grün. Im Wasserbade abgedunstet, giebt es das Salz in seiner gummiähnlichen Modification, in Gestalt einer durchsichtigen, gesprungenen, grünen Masse, welche ziemlich leicht löslich ist in Wasser, und wieder zu einem durchsichtigen Körper wie zuvor eintrocknet. Das Kupferoxydsalz löst sich in ätzendem und kohlensaurem Alkali, ohne Anzeichen von Fällung. Abgedunstet an freier Luft giebt diese Lösung eine durchsichtige, gesprungene, dunkelgrüne Masse, welche leicht vom Glase ablässt. Die Lösung in ätzendem Kali ist dunkelblau und trübt sich grün bei Verdünnung. Kocht man sie, so dass das Kupferoxyd zersetzt wird, so fällt das Kupferoxyd als schwarzbraunes Pulver nieder.

Brenztraubensaures Quecksilberoxydul, $\dot{H}g\,_p\overline{U}$, fällt in Form eines weissen Magma nieder, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Lösung des Natronsalzes gemengt wird. Es ist in kochendem Wasser ein wenig löslich und fällt ohne Anzeichen von Krystallisation nieder. Indess wird diese Auflösung in der Wärme von einer Zersetzung begleitet, wobei das Ungelöste grau wird. Diese Veränderung geschieht nach einer Weile ohne Mitwirkung der Wärme, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Lösung eines Salzes in seiner gummiähnlichen Modification vermischt wird.

Brenztraubensaures Quecksilberoxyd, $\dot{H}g\,_p\overline{U}$, erhält man am besten, wenn man Quecksilberoxyd als feines Pulver so lange der verdünnten Säure zumengt, als noch etwas aufgelöst wird. Ist die Säure sehr concentrirt, so setzt sich lange vor der Sättigung der Säure eine Portion Salz ab. Nachdem die Säure, nach ihrer Sättigung, ein Paar Stunden mit überschüssigem Oxyd in Berührung gestanden, wird die Flüssigkeit abfiltrirt. Diese ist farblos und schmeckt wie Quecksilberchlorid. Bei freiwilliger Abdunstung setzt sie eine weisse Kruste von neutralem Salze ab, und die darüber stehende Flüssigkeit trocknet sodann zu einer glasähnlichen, etwas in's Gelbe fallenden Masse ein. Diese ist ein saures Salz, welches vom Wasser zersetzt wird, indem sich ein noch saureres Salz auflöst und ein basisches abscheidet. Auch das neutrale Salz wird vom Wasser zersetzt. Wenn

in

in einer gesättigten Auflösung von Quecksilberchlorid ein entsprechendes Atomgewicht von Natronsalz aufgelöst wird, so entsteht kein Niederschlag, aber wenn man das Gemenge dem freiwilligen Verdunsten überlässt, setzt sich das Quecksilberoxydsalz in einer weissen Kruste an das Glas. Die Lösung des brenztraubensauren Quecksilberoxyds in Wasser wird von kohlensaurem Alkali niedergeschlagen, aber der Niederschlag löst sich wieder, wenn man mehr hinzusetzt. Dabei geschieht eine Zersetzung; es setzt sich ein graues Oxydulsalz ab, und wenn die Lösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen wird, setzt sie mehr und mehr von einer weissen Oxydulverbindung ab. Vom ätzenden Ammoniak wird das Quecksilberoxydsalz gefällt, ohne dass ein Ueberschuss des Alkalis den Niederschlag wieder löst. Das *basische Quecksilberoxydsalz*, welches das Wasser bei Auflösung des trocknen Salzes abscheidet, ist schneeweiss, aufgeschwollen und unlöslich in siedendem Wasser.

Brenztraubensaures Silberoxyd, $\dot{A}g\,{}_p\overline{U}$, erhält man am besten, wenn man die reine verdünnte Säure kalt mit noch feuchtem, frisch gewaschenem Silberoxyd sättigt, und so viel davon hinzusetzt, dass es in Ueberschuss kommt. Das neugebildete Salz setzt sich sogleich in einer krystallinischen blättrigen Masse ab, wodurch zuletzt alles eine dicke Masse wird. Nachdem die Säure gesättigt zu sein scheint, fügt man siedend heisses Wasser hinzu, bis alles Salz aufgelöst ist, filtrirt siedendheiss und lässt erkalten, je langsamer, desto besser, und zwar an einem dunkeln Orte. Das Silbersalz schiesst dann in grossen, glänzenden, weissen Schuppen an, wovon die Masse gewöhnlich gesteht. Das Salz kann auch auf die Weise erhalten werden, dass man eine gesättigte Lösung von Natronsalz mit neutralem salpetersauren Silberoxyd vermischt. Es wird nicht sogleich gefällt; allein nach einer Weile ist die Masse durch und durch krystallisirt. Die Mutterlauge wird abgeschieden, die Krystalle werden ausgepresst, in etwas siedendheissem Wasser gelöst und wieder anschiessen gelassen. Ich habe zweimal versucht, das Salz mit kohlensaurem Silberoxyd zu bereiten, aber beide Mal geschah es, dass ein grosser Theil des Silbers reducirt ward, und dass das nicht zersetzte Salz in einer zusammenhängenden Kruste graugelb anschoss und nicht rein erhalten

werden konnte, welches dagegen immer der Fall war, wenn das kohlensäurefreie Oxyd angewandt wurde.

Das Silbersalz, im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet, bildet eine Masse von glänzenden Schuppen, nicht unähnlich der Borsäure, aber mehr milchweiss. Es fühlt sich sanft an wie Talkpulver. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, wird es leberbraun. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser, und erträgt eine Hitze von 100° C., ohne gelb zu werden oder sich sonst zu verändern. Das Salz ist ziemlich schwerlöslich im kalten Wasser, so dass die bis 0° abgekühlte Lösung nur unbedeutend Salz enthält. Beim Abdunsten in der Wärme setzt die Lösung allmählig ein braunes Pulver ab, ist aber noch farblos, und gibt dann beim Erkalten blättrige Krystalle von dem reinen Salze. Allmählig wird die Flüssigkeit gelb, und gibt dann das gelblich veränderte Salz. Wird sie in diesem Zustand bis zum Sieden erhitzt, so entsteht ein Aufbrausen von sich entwickelnder Kohlensäure und es fällt Silber in Form eines grauen Metallpulvers nieder *). Das reine Salz dagegen, d. h. das, was nicht anfing, eine Veränderung zu erleiden, kann in gesättigter Lösung eine Weile gekocht werden, ohne sichtbare Aenderung in seiner Zusammensetzung. Das Silbersalz wird vom kohlensauren Alkali zersetzt mit Hinterlassung von kohlensaurem Silberoxyd; aber es wird von Ammoniak gelöst.

In dem Zustand, welcher der gummiähnlichen Modification entspricht, erhält man es, wenn man ein Salz von dieser Modification in Wasser auflöst und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Es entsteht sogleich ein Niederschlag, welcher sich aber im Anfang wieder löst, doch bald beständig wird. Er ist weiss, flockig und leicht, etwas löslicher in warmem Wasser als in kaltem, setzt sich aber beim Erkalten wieder ab, ohne alle Anzeichen von Krystallisation. In dieser Modification erträgt das Salz eine geringere Erhitzung als in der vorhergehenden, und färbt sich leicht gelb, worauf reducirtes Silber anfängt, sich abzusetzen.

---

*) Dieses Pulver, welches ganz wie metallisches Silber aussieht und beim Reiben mit einem harten Körper Metallglanz annimmt, ist Kohlenstoffsilber, welches auf 1 Atom Silber 2 Atome Kohlenstoff enthält = $Ag C^2$.

Des Platins Chlorür oder Chlorid wird nicht von Brenztraubensäure oder deren Salze zersetzt, nicht einmal bei langer Digestion oder beim Kochen. *Goldchlorid* dagegen, und dessen Doppelsalze, obwohl sie in gewöhnlicher Temperatur nicht von der Brenztraubensäure verändert werden, erleiden beim Kochen eine vollständige Reduction, sowohl von der Säure als von deren Salzen. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, enthält aber kein Gold mehr. Das gefällte Gold hat Metallglanz.

Milchsäure (*Acidum lacticum*).

Diese Säure wurde von Scheele in der sauren Milch entdeckt; daher ihr Name. Ausserdem kommt sie allgemein in der thierischen Oekonomie vor, wo sie eine grosse Rolle spielt; indessen findet man sie auch, wiewohl seltener, im Pflanzenreiche, z. B. in den sogenannten Krähenaugen, der Frucht von Strychnos Nux vomica, worin sie zuerst von Corriol gefunden wurde. Wahrscheinlich ist sie in noch vielen anderen Pflanzensubstanzen enthalten, und ist bis jetzt nur mit anderen, ihr ähnlichen Säuren, z. B. Aepfelsäure und Chinasäure, verwechselt worden. Endlich so wird sie auch, gleich der Essigsäure, durch die saure Gährung gebildet, und findet sich daher im Bieressig, in sauer gewordenem Mehlkleister und gesäuertem Reisswasser, im gesäuerten Saft von Runkelrüben und anderen Wurzelfrüchten, im Wasser, welches über ausgelaugter Gerberlohe sauer geworden ist, und worin die Gerber die Häute schwellen (Jusée der Franzosen), in welchen allen sie von Braconnot entdeckt wurde, der sie jedoch, da ihre Eigenschaften zu jener Zeit nicht ganz allgemein bekannt waren und die Existenz dieser Säure selbst von Vielen bestritten wurde, für eine eigenthümliche, bis dahin unbekannt gewesene Säure hielt, die er nach seinem Wohnort Nancy *Acide nancéique*, Nancysäure, nannte. Leopold Gmelin bewies bald nachher, dass diese Säure nichts Anderes als Milchsäure sei. Dies wurde später dadurch zur vollen Gewissheit gebracht, dass Mitscherlich eine Methode entdeckte, diese Säure vollkommen rein zu erhalten, wodurch Pelouze und Jules Gay-Lussac in den Stand gesetzt wurden, die Säure aus saurer Milch, aus

gesäuertem Runkelrübensaft und die aus Krähenaugen mit einander zu vergleichen und uns eine richtigere und bestimmte Kenntniss von den Eigenschaften dieser Säure zu liefern.

Aus Krähenaugen wird die Milchsäure auf folgende Weise bereitet: Geraspelte Krähenaugen werden mit Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit zum Extract abgedampft und dieses mit Alkohol behandelt, welcher, nebst andern Substanzen, milchsaure Kalkerde auszieht. Derselbe wird abdestillirt, die zurückbleibende Flüssigkeit concentrirt und an einen kühlen Ort gestellt, wo nach und nach milchsaure Kalkerde in braungelben Krystallkörnern anschiesst, die man durch Pressen von der Mutterlauge befreit und nach dem Wiederauflösen in Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bis das Salz farblos erhalten wird. Die Krähenaugen enthalten 2 bis 3 Procent von diesem Salz; die Milchsäure wird daraus mittelst Oxalsäure abgeschieden, unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaasregeln.

Aus saurer Milch erhält man die Säure, wenn man die abgegossenen Molken aufkocht, filtrirt, bis fast zur Trockne im Wasserbade abdampft, und die Masse mit Alkohol von 0,82 übergiesst, welcher freie Milchsäure, milchsaures Alkali, Chlorkalium, Chlornatrium und verschiedene Thierstoffe auflöst, und Milchzucker nebst phosphorsauren und schwefelsauren Salzen zurücklässt. Zu dieser Auflösung wird eine Auflösung von Weinsäure in Alkohol gemischt, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, der aus saurem weinsaurem Kali und Natron und weinsaurer Kalkerde besteht. Die spirituöse Flüssigkeit wird nun mit kohlensaurem Bleioxyd digerirt, wobei sich milchsaures Bleioxyd bildet; sobald die Flüssigkeit einen süsslichen Geschmack bekömmt, überhaupt bleioxydhaltig wird, filtrirt man sie ab, verdunstet den Alkohol und sättigt den Rückstand mit Barythydrat, filtrirt wieder, verdünnt mit Wasser, mischt so lange schwefelsaures Zinkoxyd hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt wieder und verdunstet zur Krystallisation, wobei milchsaures Zinkoxyd, ein etwas schwerlösliches Salz, anschiesst. In dieser Bereitung von krystallisirtem milchsauren Zinkoxyd besteht Mitscherlich's Reinigungsprozess, ohne welchen es früher nie gelang, die Säure rein zu bekommen. Wie dieselbe nun aus dem Zinksalz abgeschieden wird, folgt weiter unten.

Vielleicht verdient es auch versucht zu werden, ob nicht dieses Salz auf kürzere Weise dadurch zu erhalten wäre, dass man den Alkohol-Auszug von eingetrockneten Molken, nach Abdunstung des Alkohols, mit essigsaurem Zinkoxyd vermischte und bis zur Krystallisation des milchsauren Zinksalzes abdampfte.

Aus sauer gewordenem Runkelrübensaft, der seiner Ergiebigkeit wegen vor den vorhergehenden Materialien den Vorzug verdient, erhält man die Milchsäure folgendermaasen: Den ausgepressten Runkelrübensaft lässt man in einem geeigneten Gefässe bei einer Temperatur zwischen +25° und 30° einige Monate lang gähren und sauer werden. Er geräth alsdann in die sogenannte schleimige Gährung, wobei sich nicht allein Kohlensäuregas, sondern auch Wasserstoffgas entwickelt. Die Beendigung der Gährung erkennt man an dem Verschwinden der schleimigen Beschaffenheit und der Klärung der Flüssigkeit. Man giesst sie ab und verdunstet sie zum Syrup, wobei man findet, dass nach dem Erkalten die Masse mit Krystallen von Mannazucker *) und wahrscheinlich auch etwas Traubenzucker durchwebt ist. Man behandelt den Syrup mit Alkohol, welcher den Mannazucker nebst einigen anderen Substanzen ungelöst lässt. Der *Alkohol wird* im Wasserbad abdestillirt, der Rückstand in Wasser *gelöst*, wobei noch ferner fremde Substanzen sich abscheiden, und die klare Lösung mit kohlensaurem Zinkoxyd gesättigt, welches aus der Flüssigkeit eine neue und grössere Portion fremder Substanz, als der Alkohol abschied, niederschlägt. Die Auflösung des Zinksalzes wird nun zur Krystallisation verdunstet, das Salz wieder aufgelöst, die Auflösung mit Thierkohle behandelt und wieder abgedampft, worauf sie ein vollkommen farbloses, krystallisirtes Salz giebt, von welchem die Mutterlauge mit Alkohol abgewaschen wird. Dieses Salz wird in Wasser gelöst, das Zinkoxyd so genau wie möglich mit Barythydrat, und die letzten Antheile mit Barytwasser ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, die Baryterde mit Schwefelsäure niedergeschlagen, die freie Milchsäure im luftleeren Raum abgedampft und der Rückstand in Aether aufgelöst, welcher noch einige Flocken fremder Materie ab-

*) Und zuweilen auch Salpeter.

scheidet. Nach Verdunstung des Aethers bleibt die Säure farblos und syrupförmig zurück.

Ist die erhaltene Säure noch gefärbt, was jedoch nicht der Fall ist, wenn man nicht auch die letzten, etwas gefärbten Anschüsse vom Zinksalz angewendet hat, so wird sie mit Kalihydrat gesättigt und die Lösung mit Blutlaugenkohle gekocht, zur Krystallisation verdunstet, das Salz in kochendem Alkohol gelöst, krystallisirt, dann in Wasser gelöst und mit der berechneten und abgewogenen Quantität von Oxalsäure zersetzt, worauf die Säure durch Abdampfung erhalten wird.

Die Eigenschaften dieser Säure sind folgende: Im luftleeren Raum concentrirt, bis sie kein Wasser mehr verliert, ist sie ein syrupdickes, farbloses Liquidum von 1,215 spec. Gewicht bei $+25^{\circ},5$, ohne Geruch, von scharf saurem Geschmack, aus der Luft Wasser anziehend, mit Wasser und Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar und auflöslich in Aether, jedoch nur in einem gewissen Verhältniss. Langsam in einem Destillationsgefässe erhitzt, wird sie zuerst flüssiger, färbt sich dann und giebt hernach eine bedeutende Menge eines weissen Sublimats. Ausserdem geht ein Essigsäure enthaltendes Liquidum über, es entwickeln sich brennbare Gase, und in der Retorte bleibt Kohle. Weiter unten werden wir auf das krystallisirte Sublimat zurückkommen. — Die Milchsäure treibt die Essigsäure aus ihren Verbindungen aus, selbst wenn sie verdünnt destillirt werden. In einer concentrirten Lösung, sowohl von essigsaurem Zinkoxyd, als von essigsaurer Talkerde bildet concentrirte Milchsäure einen körnigen Niederschlag, und die Flüssigkeit bekommt den Geruch nach Essigsäure. Mit Salpetersäure digerirt, giebt sie Oxalsäure. Sie löst die mit Ammoniak gefällte basische phosphorsaure Kalkerde sehr leicht auf, woraus der aufgelöste Zustand dieses Erdsalzes in der Milch und im Harn sehr erklärbar ist. Sie coagulirt Eiweiss. Sie kann bis zu einer gewissen Proportion mit kalter Milch vermischt werden, ohne dieselbe gerinnen zu machen; wird aber die Milch alsdann erhitzt, so gerinnt sie gerade so, wie wenn in derselben diese Säure von selbst sich zu bilden anfängt.

Die Zusammensetzung der Milchsäure ist zuerst von Mitscherlich und Liebig bestimmt worden; später wurde

sie mit ganz gleichem Resultat von Pelouze und Jul. Gay-Lussac analysirt. Dieselben fanden:

		M. u. L.	P. u. G-L.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	—	44,92	45,50	6	45,56
Wasserstoff	—	6,12	6,32	10	6,04
Sauerstoff	—	48,96	48,18	5	48,40

Ihr Atom, $2C^3H^5+5O=\bar{L}$, wiegt 1033,023, und ihre Sättigungscapacität ist 9,68 oder ⅕ ihres Sauerstoffgehalts.

Die syrupdicke Säure, die im luftleeren Raum kein Wasser mehr verlor, hatte nach einem Verbrennungsversuche die Zusammensetzung $C^6H^{12}O^6=\dot{H}\bar{L}$, und ist also wasserhaltige Milchsäure.

Das von der Milchsäure erhaltene Sublimat wird ausgepresst, um es von dem mitfolgenden, sauer riechenden Liquidum zu befreien, und dann in kochendem Alkohol gelöst; beim Erkalten setzt es sich daraus in schneeweissen rhomboïdalen Tafeln ab, die keinen Geruch und einen schwachsauren Geschmack haben. Diese Substanz schmilzt bei $+107^0$ und sublimirt sich bei $+250^0$ unverändert und ohne Rückstand, wenn nicht die Hitze zu hoch wird. Beim Erkalten krystallisirt die geschmolzene Masse sehr regelmässig. In Wasser ist sie sehr schwer löslich; nachdem sie aber darin aufgelöst worden ist, erhält man sie nach dem Abdampfen *nicht* wieder, sondern man erhält statt dessen Milchsäure mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften und auch absolut dieselben Salze bildend. Bei der Analyse mit Kupferoxyd erhielten Pelouze und Gay-Lussac constant das Resultat, dass die Säure aus $C^6H^8O^4$ zusammengesetzt ist, was die vorhergehende Säure ist, weniger 1 At. Wasser. Sie halten daher das Sublimat für wasserfreie Milchsäure, und glauben, dass die milchsauren Salze nicht existiren können, ohne 1 Atom Wasser zurückzuhalten. Dieses Verhältniss hätte eine nähere Untersuchung verdient. Es ist keineswegs gewiss, dass das Sublimat wasserfreie Milchsäure ist. Es kann ein Körper sein, der sich mit Wasser in diese Säure verwandelt. Seine Schwerlöslichkeit in Wasser stimmt nicht mit dem Verhalten einer wasserfreien Säure, welche im wasserhaltigen Zustand leicht löslich und stark sauer ist, er hätte aus dem Alkohol Wasser aufnehmen und Aether bilden müssen. — Basische Salze von Milchsäure, z. B. mit

Bleioxyd, würden leicht ausweisen, ob sie das Wasser als solches oder als einen Bestandtheil der Säure enthalten. Das Verhältniss von 3 : 5 zwischen dem Sauerstoff im Oxyd und dem in der Säure würde eine Säure mit 5 Atomen Sauerstoff anzeigen, und würde wohl nicht mit einer, die 4 Atome enthält, hervorzubringen sein. Das Verhalten der in Alkohol gelösten Säure zu wasserfreier Kalkerde, zu Bleioxyd und anderen Basen, deren Salze von Alkohol gelöst werden, hätte hierüber Aufschluss gegeben; kurz dieses Verhältniss ist ein interessanter Gegenstand für eine neue Untersuchung. Seitdem wir wissen, wie sich ameisensaures Ammoniak, Cyanursäure und andere umsetzen, kann es nicht für so unwahrscheinlich gelten, dass sich das in Wasser gelöste Sublimat, bei dem Abdampfen und bei der Berührung mit wasserhaltigen Basen, in Milchsäure umsetze.

Die *milchsauren Salze* sind mehrentheils in Wasser leicht löslich. Die mit Alkali vertragen eine ziemlich starke Hitze, ehe sie zersetzt zu werden anfangen, ungefähr so wie die essigsauren, so dass andere Substanzen, womit sie gemengt sein können, verkohlt werden, und das milchsaure Salz aus der kohligen Masse hernach reiner ausgezogen wird. Die meisten dieser Salze sind in Alkohol löslich. Ob es saure milchsaure Salze gebe, ist nicht untersucht.

Milchsaures Kali, $\dot{K}\bar{L}$, und *milchsaures Natron*, $\dot{Na}\bar{L}$, sind beide zerfliesslich. Eben so *milchsaures Ammoniak*, $NH^4\dot{L}$, welches jedoch in prismatischen Krystallen zu erhalten ist, wenn es mit concentrirter Säure und concentrirtem kaustischen Ammoniak bereitet wird. An der Luft verliert es Ammoniak, wird sauer und zerfliesst.

Milchsaure Baryterde, $\dot{Ba}\bar{L}$, trocknet zu einer, in der Luft nicht feucht werdenden, gummiähnlichen Masse ein.

Milchsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\bar{L}$, bildet weisse, concentrisch vereinigte Nadeln, ist in kochendem Wasser viel löslicher als in kaltem, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung. Zuweilen wird dieses Salz als körnige Masse erhalten. Es ist in kochendem Alkohol löslich und krystallisirt beim Erkalten; es schmilzt in seinem Krystallwasser und erstarrt wieder, nachdem es abgedampft ist, schmilzt aber noch einmal, ehe es sich zu zersetzen anfängt. Es enthält 29,5 Proc.

oder 5 Atome Krystallwasser. Hierbei ist das Wasseratom, welches nicht zu entfernen ist, und welches vielleicht einen Bestandtheil der Säure ausmacht, nicht mit eingerechnet.

Milchsaure Talkerde, $\dot{Mg}\,\bar{L}$, bildet kleine, weisse schimmernde Krystalle, ist in 30 Th. kalten Wassers löslich, verwittert gelinde in der Luft, und enthält 3 Atome Wasser.

Milchsaure Thonerde, $\dddot{Al}\,\bar{L}^3$, kann, wiewohl etwas schwierig, krystallisirt erhalten werden; ist in Wasser leicht löslich.

Milchsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\,\bar{L}$, krystallisirt leicht in platten, 4seitigen Prismen von weisser oder schwach rosenrother Farbe, verwittert in der Luft, und enthält 4 Atome Wasser.

Milchsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\,\bar{L}$. Die Milchsäure löst das Eisen unter Gasentwickelung auf, wobei sich das Oxydulsalz in weissen, 4seitigen Nadeln absetzt, wenig löslich in Wasser, in der Luft beständig. Enthält 19 Procent oder 3 Atome Wasser. Das *Oxydsalz*, $\dddot{Fe}\,\bar{L}^3$, ist braun und zerfliesslich. Bildet sich bei der Oxydation der Auflösung des vorhergehenden.

Milchsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\,\bar{L}$, bildet schwer lösliche, rosenfarbene Krystallkörner, die durch Wasserverlust eine tiefere Farbe annehmen.

Milchsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\,\bar{L}$, ist etwas löslicher, giebt eine apfelgrüne, unregelmässig krystallinische Masse.

Milchsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\,\bar{L}$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt beim Erkalten der kochend heiss gesättigten Auflösung in schief abgestumpften, 4seitigen Prismen, ist in Alkohol unlöslich und enthält 3 Atome Wasser.

Milchsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\,\bar{L}$, ist ein gummiähnliches, nicht zerfliessliches Salz. Kocht man es mit überschüssigem Bleioxyd, so wird dieses aufgelöst, und man erhält theils ein in Wasser lösliches, theils ein darin unlösliches basisches Salz, gerade wie es bei dem essigsauren Bleioxyd der Fall ist. Diese beiden Salze reagiren auf geröthetes Lackmus alkalisch.

Milchsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\,\bar{L}$, bildet schöne blaue, 4seitige Prismen, verwittert in der Luft, ist in Alkohol un-

löslich, und enthält 2 Atome Krystallwasser. Kupferoxydul gibt mit Milchsäure Oxydsalz und reducirtes Kupfer.

Milchsaures Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}\bar{L}$, ist sehr löslich und daher schwer krystallisirt zu erhalten.

Milchsaures Silberoxyd, $\dot{Ag}\bar{L}$, krystallisirt in weissen, feinen und langen Nadeln, löslich in Wasser, am Lichte sich schwärzend. Die Lösung wird von Essigsäure gefällt, indem sich essigsaures Silberoxyd abscheidet.

Milchsaures Chromoxyd, $\ddot{\overline{Cr}}\bar{L}^3$, krystallisirt nicht.

Chinasäure (*Acidum kinicum*).

Diese Säure ist von Vauquelin entdeckt worden. Man glaubte zu finden, dass ein von Deschamps zu Lyon aus der Chinarinde bereitetes Salz die fiebervertreibende Kraft dieser Rinde habe; dieses Salz wurde von Vauquelin analysirt, welcher darin Kalkerde und eine Säure fand, der er den Namen Chinasäure gab. Ausser in der Rinde des Chinabaumes ist diese Säure wahrscheinlich noch in mehreren anderen Rinden enthalten; ich habe sie im Splint der Tanne gefunden, und ich halte es für wahrscheinlich, dass sie ein Bestandtheil des Splintes der meisten Baumarten ist.

Aus der Chinarinde erhält man sie auf folgende Art: Die Rinde wird so lange mit kaltem Wasser ausgezogen, als dieses noch etwas auszieht. Die Lösung wird zuerst mit ganz wenigem Kalkhydrat versetzt, damit die vegetabilischen Basen der Rinde ausgefällt werden, die man auf einem Filtrum sammelt, um sie für sich zu gewinnen (so wie man sich auch zu erinnern hat, dass noch eine Portion derselben in der Rinde bleibt, die deshalb nicht unbenutzt wegzuwerfen ist). Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man noch mehr Kalkhydrat, so dass die darin enthaltene Chinagerbsäure in Gestalt eines basischen Salzes niedergeschlagen wird; in der Flüssigkeit, die nun bedeutend ihre Farbe verloren hat, bleibt chinasaure Kalkerde, die nach Abdunstung der Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistens nach einigen Tagen, besonders in der Kälte, anschiesst. Wenn sich kein Salz mehr absetzt, vermischt man die Mutterlauge mit ungefähr so vielem eiskalten Wasser, dass sie von den Krystallen abfliessen kann,

die man noch mit eiskaltem Wasser abspült und dann in Wasser löst; nachdem man diese Auflösung mit Kohle entfärbt hat, dampft man sie bis zur Krystallisation ab, worauf die chinasaure Kalkerde farblos anschiesst.

Pelletier und Caventou schreiben vor, eine Infusion von China mit reiner Talkerde zu kochen, von der man so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit die dunkle Farbe verloren hat und nur noch gelb ist. Nachdem man sie bis zur Syrupsconsistenz abgedampft hat, wird sie einige Tage lang stehen gelassen, während dessen eine körnige Krystallisation entsteht. Diese wird mit Alkohol ausgezogen, welcher ein fast farbloses Salz, nämlich chinasaure Talkerde, zurücklässt. Dieses Salz wird in Wasser aufgelöst, die Talkerde mit Kalkerde niedergeschlagen, deren Ueberschuss nachher mit Kohlensäure abgeschieden wird, und das Kalksalz zur Krystallisation abgedampft.

Bei der Bereitung des Chinins und Cinchonins behandelt man die Chinarinde mit sehr verdünnter Schwefelsäure und schlägt jene Basen durch Kalkhydrat nieder; in der Flüssigkeit bleibt dann chinasaure Kalkerde aufgelöst. Man filtrirt erstere, dampft sie ab und trocknet im Wasserbad ein; hierauf behandelt man die Masse mit Alkohol, um die darin *löslichen* Substanzen wegzunehmen; was zurückbleibt, löst man wieder in Wasser und entfärbt diese Auflösung durch Digestion entweder mit Bleioxyd oder mit Thierkohle. Nach dem Abdampfen erhält man die chinasaure Kalkerde krystallisirt.

Um die Chinasäure von der Kalkerde zu scheiden, hat man zwei Methoden. Die eine besteht darin, dass man die Kalkerde aus dem Salz durch Oxalsäure abscheidet, indem man beide letztere in genau abgewogenen Atomverhältnissen anwendet. Da indessen das erhaltene Kalksalz gewöhnlich ein wenig chinasaures Kali enthält, so kann die so dargestellte Chinasäure sowohl Oxalsäure als Kali enthalten. Daher ist es besser, die Lösung der chinasauren Kalkerde mit einer Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd zu fällen. Das niedergeschlagene basische chinasaure Bleioxyd wird ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die Säure-Auflösung wird dann abfiltrirt und vorsichtig bei gelinder Wärme abgedampft; zur völligen Concentration lässt

man sie zuletzt freiwillig verdunsten, aber ungeachtet aller Vorsicht wird sie dabei dennoch gelb. Sie schiesst endlich in Krystallen an.

Nach Henri d. j. und Plisson, welche die Chinasäure genauer studirt haben, bildet dieselbe kleine, leichte und durchsichtige Krystalle von stark saurem, durchaus nicht bitterem Geschmack. Sie ist geruchlos, verändert sich nicht in trockener Luft, und hat 1,637 spec. Gewicht. Beim Erhitzen schmilzt sie, verflüchtigt sich nicht, zersetzt sich aber, gibt Brenzchinasäure, verbreitet dabei einen ähnlichen Geruch wie verbrennende Weinsäure, und hinterlässt Kohle. Zur Auflösung braucht sie 2½ Th. Wassers von + 9°. Sie ist auch in Alkohol löslich. Von Schwefelsäure wird sie mit grüner Farbe aufgelöst, in der Wärme wird sie davon verkohlt. Von Salpetersäure wird sie zuerst in eine der Brenzchinasäure ähnliche Substanz, und darauf in Oxalsäure verwandelt.

Die Zusammensetzung der Chinasäure ist von Mehreren untersucht worden, ohne dass sie jedoch mit aller Sicherheit bestimmt werden konnte. Dieser Umstand hat darin seinen Grund, dass diese Säure Wasserstoff und Sauerstoff in demselben gegenseitigen Verhältniss, wie im Wasser enthält, und dass es schwierig war zu entscheiden, ob und wie viel von dem bei der Analyse erhaltenen Wasser, mit der Säure verbunden gewesenes Wasser war. Besonders haben hierüber Baup und Liebig Versuche angestellt. Beide stimmen darin überein, dass in ihren neutralen Salzen diese Säure, auf jedes Atom einer unorganischen Basis, womit sie verbunden ist, 15 Atome Kohlenstoff enthält; sie weichen aber hinsichtlich der Anzahl der Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome von einander ab. Nach Baup besteht die Chinasäure aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	— 15 —	— 50,48
Wasserstoff	— 20 —	— 5,49
Sauerstoff	— 10 —	— 44,03

Ihr Atomgewicht ist 2271,365, und ihre Sättigungscapacität 4,403 oder 1/10 ihres Sauerstoffgehaltes. Ihre Formel wäre dann $C^{15} H^{20} O^{10}$.

Nach Liebig's erster Untersuchung würde die Zusammensetzung dieser Säure $C^{15} H^{24} O^{12}$ sein, demzufolge also

darin 2 Atome Wasser mehr, als in der von Baup untersuchten Säure enthalten wären, was darin begründet ist, dass sich beide der chinasauren Kalkerde zur Analyse bedienten, und das von Liebig angewandte Salz 2 Atome Wasser mehr enthielt, als das von Baup analysirte. Bei einer Revision seiner Versuche ist indessen Liebig zu einem anderen Resultat gelangt, welches auch von dem von Baup erhaltenen abweicht. Der letztere hatte nämlich auch basische Salze von Chinasäure mit Bleioxyd und Kupferoxyd analysirt, in denen er 1 Atom der Säure mit Quantitäten der unorganischen Base verbunden fand, die mit wenig wahrscheinlichen Brüchen vom Atomgewicht dieser Base endigten. Daraus entnahm Liebig das Resultat, dass Baup's Formel für die Zusammensetzung der Säure ebenfalls nicht die richtige sein könne. Durch neue und sorgfältige Analysen dieser basischen Metallsalze wurde Liebig zu dem Schluss geleitet, dass bei seiner Analyse der Chinasäure eine chinasaure Kalkerde angewendet worden sei, die 3 Atome Krystallwasser enthalten habe; das Kalksalz bei Baup's Analyse aber habe nur ein Atom enthalten, welches sich erst bei einer Temperatur abscheiden lasse, bei der schon die Zersetzung der Säure anfange. In diesem Fall kann die Zusammensetzung der *Chinasäure* durch $C^{15}H^{18}O^{9}$ ausgedrückt werden, und sie *besteht* aus:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	— 15 —	— 53,109
Wasserstoff	— 18 —	— 5,203
Sauerstoff	— 9 —	— 41,688

Ihr Atom, $\bar{K}$, wiegt 2158,89 und ihre Sättigungscapacität ist 4,632 oder 1/9 ihres Sauerstoffgehaltes. Inzwischen ist zu bemerken, dass dies das erste Beispiel von einer Säure mit 9 Atomen Sauerstoff wäre, und dass es in dieser Beziehung gewiss interessant wäre, wenn durch die directe Analyse eines chinasauren Salzes ohne Wasser diese Zusammensezzungs-Ansicht bestätigt werden könnte.

Die krystallisirte Säure enthält, nach Baup, 1 Atom Wasser, was nach Liebig's Atomgewicht 2 Atomen Wasser entspricht.

Die *chinasauren Salze* sind mehrentheils in Wasser löslich. Die Auflösungen krystallisiren beim freiwilligen

Verdunsten und trocknen beim Erhitzen zu gummiähnlichen Massen ein, die beim Aufgiessen von wenigem Wasser wieder ihre salzartige Beschaffenheit annehmen. Saure Salze scheinen nicht zu existiren. In wasserfreiem Alkohol sind sie unlöslich. Bei ihrer Zerstörung in der Hitze verbreiten sie einen ähnlichen Geruch, wie unter gleichen Umständen die weinsauren Salze.

Chinasaures Kali, $\dot{K}\overline{K}$, ist zerfliesslich und bitter.

Chinasaures Natron, $\dot{Na}\overline{K}$, krystallisirt in 6seitigen Prismen. In der Luft ist es unveränderlich. Nach Baup enthält es 4 Atome Wasser oder 14,566 Procent. Bei + 15° löst es sich in seinem halben Gewicht Wassers.

Chinasaures Ammoniak, $NH^4\overline{K}$, ist zerfliesslich, beim Abdampfen wird es sauer.

Chinasaure Baryterde, $\dot{Ba}\overline{K}$, krystallisirt in spitzen, doppelt 6seitigen Prismen, die in der Luft undurchsichtig werden. In Wasser sehr löslich, wenig in Alkohol von 0,830. Enthält, nach Baup, 6 Atome oder 17,42 Proc. Krystallwasser.

Chinasaure Strontianerde, $\dot{Sr}\overline{K}$, krystallisirt in Tafeln, die mit denen des Kalksalzes isomorph zu sein scheinen. Enthält nach Baup 10 Atome oder 27,95 Proc. Wasser, die es jedoch durch Verwittern an der Luft schnell verliert. Bei + 12° brauchen die Krystalle 2 Th. Wasser zur Auflösung.

Chinasaure Kalkerde, $\dot{Ca}\overline{K}$, krystallisirt in sehr breiten durchsichtigen rhombischen Blättern. Zuweilen bildet sie eine mit glänzenden Blättern bedeckte, dichte, zuckerähnliche Masse. Sie besitzt keinen oder nur schwachen Geschmack und ist in Alkohol so gut wie unlöslich. Bei + 100° verliert dieses Salz, nach Baup, 29,5 Proc. Krystallwasser, ohne nachher noch bei + 130° etwas weiter zu verlieren. Dieses Wasser macht 10 Atome aus, wobei, nach Liebig, noch 2 Atome zurückbleiben. Diese Annahme stimmt mit dem von letzterem berechneten Atomgewicht der Säure überein, dagegen es mit dem von Baup gefundenen keine gerade Anzahl von Atomen gibt. Nach der Berechnung aus Liebig's Atomgewicht für die Säure und nach der Formel $\dot{Ca}\overline{K} + 12\dot{H}$ muss das Salz 9,21 Proc. Kalkerde enthalten; Baup fand 9,37 Proc.

Chinasaure Talkerde, $\dot{Mg}\,\overline{K}$, ist sehr löslich, und bildet blumenkohlähnliche Auswüchse.

Chinasaure Yttererde, $\dot{Y}\,\overline{K}$, ist nach Berlin ein zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknendes, lösliches Salz.

Chinasaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\,\overline{K}$, krystallisirt in rosenfarbenen Lamellen.

Chinasaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\,\overline{K}$, bildet Blättchen, oft warzenförmig zusammengehäuft.

Chinasaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\,\overline{K}$, ist eine im Wasser sehr lösliche, gummiähnliche, grüne Masse.

Chinasaures Eisenoxyd, $\ddot{\overline{Fe}}\,\overline{K}^3$, ist eine ähnliche rothgelbe Masse.

Chinasaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\,\overline{K}$, schiesst in kleinen, zarten, in der Luft unveränderlichen Nadeln an, löslich in Alkohol. In Wasser ist es so leicht löslich, dass es erst aus einer syrupdicken Flüssigkeit anschiesst. Nach Baup enthält es 2 Atome oder 5,807 Proc. Krystallwasser. Ein *basisches* Salz entsteht durch Fällung mit basischem essigsauren Bleioxyd. Es ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, nach Baup $= \dot{Pb}^4\,\overline{K}$.

Chinasaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\,\overline{K}$, krystallisirt in grünen Nadeln oder rhomboïdalen Blättchen, die an der Luft oberflächlich weiss werden. Nach Baup's Angabe schiesst es beim freiwilligen Verdunsten einer sauren Lösung in hellblauen Nadeln an, die in der Luft verwittern und 5 Atome oder 16,981 Proc. Wasser enthalten. Von Wasser, besonders warmem, werden die Krystalle zersetzt, in ein sich auflösendes saures, und ein ungelöst bleibendes basisches Salz. Das *basische* Salz entsteht, ausser auf diese Weise, auch durch Fällung von essigsaurem Kupferoxyd mit chinasaurem Kali. Nach Liebig bereitet man es am besten aus chinasaurer Baryterde, die man in vielem Wasser löst und genau durch schwefelsaures Kupferoxyd zersetzt, wobei eine Lösung von neutralem chinasauren Kupferoxyd erhalten wird. Diese wird mit ein wenig Barytwasser versetzt, jedoch nur mit so viel, dass die Auflösung eben gefällt zu werden anfängt, und dann abgedampft. Dabei schiesst das basische Salz an. Es hat eine schöne grüne Farbe, verliert in der Luft nicht an Ge-

wicht, bedarf bei + 18° ungefähr 1200 Th. Wassers zur Auflösung, ist aber in siedendem viel löslicher, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Bei + 120° verliert es, nach Liebig, 12,83 Proc. Wasser, was 4 Atome ausmacht, und seine Zusammensetzung ist $\dot{C}u^2 \overline{K} + 4\dot{H}$.

Chinasaures Quecksilberoxyd, $\dot{H}g \overline{K}$, ist ein farbloses, nicht krystallisirbares Salz, welches beim Austrocknen eine in Wasser wenig lösliche, roth-gelbe Masse gibt, die verändertes Salz zu sein scheint.

Chinasaures Silberoxyd, $\dot{A}g \overline{K}$, bildet kleine, leichte, warzenförmige Krystallisationen, und schwärzt sich leicht am Licht.

Die Chinasäure ist bis jetzt ohne Anwendung.

Brenzchinasäure (*Acidum pyrokinicum*).

Diese Säure ist von Pelletier und Caventou entdeckt worden. Destillirt man Chinasäure, so gehen mit dem empyreumatischen Oel, saure, stechende Dämpfe über, die sich in der Vorlage zu einer Flüssigkeit condensiren, während sich zugleich im Halse der Retorte Krystalle ansetzen. Diese und die Flüssigkeit sind Brenzchinasäure. Man löst die Krystalle in dem sauren Destillat auf, filtrirt dieses mittelst eines nass gemachten Filtrums von dem Oel ab, und verdunstet zur Krystallisation, worauf die Säure beim Erkalten in strahligen, divergirenden, fast farblosen Krystallen anschiesst, die durch Umkrystallisiren ganz farblos werden. Diese Säure bildet mit den Alkalien, der Baryterde und der Kalkerde leicht lösliche, mit Bleioxyd und Silberoxyd schwer lösliche Salze, und die neutralen Salze der beiden letzteren werden von Brenzchinasäure schwach gefällt. Die ausgezeichneteste Eigenschaft dieser Säure ist, mit schwefelsaurem Eisenoxydul einen schön grünen Niederschlag zu geben, und sie ist für Eisenoxydul ein so empfindliches Reagens, dass sie von Kalkerde oder Baryterde, die mit Eisen verunreinigt sind, eine grüne Farbe bekommt. Sie trübt nicht die Auflösung von weinsaurem Kali-Antimonoxyd.

Mekonsäure (*Acidum meconicum*).

Diese Säure wurde zugleich mit dem Morphin, mit welchem sie im Opium verbunden ist, von Sertürner entdeckt. Den Namen Mekonsäure leitete er von *Meconium* ab, womit man in der Pharmacie die schlechteren Arten von Opium zu bezeichnen pflegt. Nachher nannte man sie auch Opiumsäure und Mohnsäure; indessen finde ich keinen Grund, warum man den vom Entdecker gegebenen Namen nicht beibehalten soll. Bis jetzt hat man dieselbe in keinem anderen Pflanzenstoffe gefunden. Sertürner erhielt die Mekonsäure auf folgende Art: Das Opium wurde mit Wasser ausgezogen, und das Morphin mit kaustischem Ammoniak gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Chlorbarium vermischt, der Niederschlag wohl gewaschen und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die Auflösung wurde bis zur Krystallisation der Mekonsäure abgedampft, die Krystalle wurden herausgenommen, gut getrocknet und sublimirt.

Robiquet, welcher zu finden glaubte, dass nach dem Verfahren von Sertürner viel Säure unausgefällt in der Opium-Infusion bleibe, schrieb nachher vor, dieselbe mit 2 *Procent* vom Gewicht des Opiums reiner Talkerde zu kochen, wodurch das Morphin von der Mekonsäure geschieden, und zugleich mit mekonsaurer Talkerde und gefärbten extractiven Stoffen gefällt wird. Der Niederschlag wurde zuerst, zur Ausziehung dieser färbenden Stoffe, mit kaltem Spiritus behandelt, darauf mit kochendem, absolutem Alkohol, welcher das Morphin auszieht, und zuletzt in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Diese saure Flüssigkeit ist braun; sie wurde nun mit Chlorbarium gefällt, wodurch ein in's Rosenrothe ziehender Niederschlag erhalten wurde, der aus schwefelsaurer und mekonsaurer Baryterde bestand, verbunden mit einem färbenden Stoff, welcher ihn in Wasser unauflöslicher machte, als er in seinem reinen Zustande sein würde. Dieser Niederschlag wurde wohl gewaschen, und hierauf lange mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, worauf man die Flüssigkeit filtrirte und zur Krystallisation abdampfte; die Krystalle bilden dendritische oder feine divergirende Nadeln von brauner Farbe, sie wurden schnell mit etwas kaltem Wasser abgespült, gut

getrocknet und in einer Glasretorte mit flacher Kugel und weitem Halse bei sehr gelinder, aber lange fortgesetzter Hitze, sublimirt, weil bei einer stärkeren der mit der Säure verbundene, nicht flüchtige Farbestoff zerstört und ein brenzliches Oel erzeugt wird, welches das Sublimat verunreinigt.

Duflos und Hare fällen die wässerige Opium-Infusion mit essigsaurem Bleioxyd, zersetzen den Niederschlag durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffgas, und dunsten dann die Säure-Auflösung zur Krystallisation ab. Die noch braunen Krystalle werden wieder aufgelöst und die Auflösung mit Thierkohle entfärbt.

Die sicherste und bestimmteste Vorschrift zur Bereitung dieser Säure ist neuerlich von Robiquet gegeben worden, welcher überhaupt das Verhalten dieser Säure besser als alle seine Vorgänger studirt hat. Nach ihm zerschneidet man Opium in dünne Scheiben, und extrahirt diese vollständig zu wiederholten Malen mit Wasser von $+ 38^{0}$; die so erhaltenen Lösungen werden in einem Gefäss von verzinntem Eisenblech abgedampft, unter Zusatz von etwas gröblich gepulvertem Marmor zur Sättigung der freien Säure. Wenn die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz verdunstet ist, wird sie mit einer concentrirten Lösung von Chlorcalcium im Ueberschuss vermischt und damit aufgekocht, worauf sie in ein Gefäss zum Abkühlen abgegossen wird. Durch diese Operation wird mekonsaure Kalkerde niedergeschlagen, und zwar um so vollständiger, je concentrirter die Lösung vor der Zumischung des Chlorcalciums war. Man vermischt alsdann die kalte Masse mit kaltem Wasser, filtrirt die Flüssigkeit, die man zur Bereitung von Morphin verwendet, ab, und presst die abgesetzte mekonsaure Kalkerde aus. 1 Th. davon wird alsdann mit 10 Th. Wassers angerührt, welches zuvor bis zu ungefähr $+ 90^{0}$ erwärmt war, aber nicht darüber, weil sich sonst die Mekonsäure verändern würde. Zu diesem Gemenge setzt man unter fleissigem Umrühren Salzsäure, bis sich die mekonsaure Kalkerde, bis auf ein wenig Gyps, der sich zugleich aus der Opiumlösung niederschlägt, aufgelöst hat. Die Lösung wird durch ein Filtrum filtrirt, welches frei von Eisenoxyd sein muss, weil sich sonst die Flüssigkeit dadurch roth färben würde. Beim Erkalten krystallisirt in grosser Menge zweifach-mekonsaure Kalkerde in leichten

perlmutterglänzenden Krystallnadeln, die auf ein Seihtuch genommen, ausgepresst und wieder in + 90° warmem Wasser gelöst werden, worauf man zu der Lösung halb so viel concentrirte Salzsäure mischt, als ursprünglich die angewandte mekonsaure Kalkerde wog. Nachdem man das Gemische noch kurze Zeit zwischen + 80° und 90° gehalten hat, lässt man es erkalten, während dessen die Mekonsäure krystallisirt. Dabei pflegt sich jedoch zuletzt eine Portion leichterer und feinerer Krystalle zu bilden, die sich mehrentheils abschlemmen lassen und saure mekonsaure Kalkerde sind, die eine neue Auflösung und Behandlung mit Salzsäure erfordert. Hinterlassen die erhaltenen Krystalle, nach dem Auspressen und Erhitzen auf einem Platinblech, einen Rückstand, so müssen sie von Neuem in + 90° warmem Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und umkrystallisirt werden. Allein wenn auch kein Rückstand auf dem Platinblech bleibt, so ist die Säure doch nicht rein, denn sie hat eine graulich gelbe Farbe. Um diese zu entfernen, vermischt man die krystallisirte Säure mit dem 3 bis 4fachen Gewicht Wassers, zerreibt sie damit zu feinem Pulver, und sättigt sie dann mit einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali. Die hierdurch entstehende breiige Masse wird gelinde erhitzt, bis sich das Salz aufgelöst, wozu öfters noch ein geringer Zusatz von Wasser erforderlich ist. Hierauf lässt man sie erkalten, wobei sich das mekonsaure Kali ganz weiss wieder abscheidet; man presst es von dem gefärbten Liquidum aus, welches noch mekonsaures Salz aufgelöst enthält, das sich noch daraus gewinnen lässt, wiewohl es keine reine Säure liefert. Das weisse Salz wird in warmem Wasser aufgelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisirt farblose Mekonsäure. In diesem Zustande bildet sie schöne durchsichtige Schuppen.

Beim langsamen Erkalten schiesst die Mekonsäure in Nadeln an. Sie ist geruchlos und hat einen schwachen, aber deutlich sauren Geschmack; in der Luft verändert sie sich nicht, zur Auflösung bedarf sie ihr 4faches Gewicht kochenden Wassers, woraus beim Erkalten der grösste Theil wieder anschiesst. Sie darf jedoch nicht mit kochendem Wasser behandelt werden, weil sie dadurch auf eine merkwürdige Weise verändert, und theils in eine andere Säure, theils in

eine braune, extractartige Substanz verwandelt wird. Im Allgemeinen verträgt sie, auch in trockener Form, ohne Zersetzung keine höhere Temperatur als + 120°, so dass sie auch in fester Form bei einer sehr gelinden Hitze zerstört, und in eine andere, sublimirbare Säure verwandelt wird, die sowohl Sertürner als diejenigen, welche nach ihm diese Säure untersuchten, für Mekonsäure hielten, und man ihre Sublimation als eine Reinigungsmethode vorschrieb, bis endlich Pelletier darauf aufmerksam machte, dass die sublimirte Säure von der nicht sublimirten verschieden sei. Die Mekonsäure bringt mit neutralen Eisenoxydsalzen, so wie mit Eisenoxydhydrat eine sehr ausgezeichnete Reaction hervor; diese nehmen dadurch ganz dieselbe rothe Farbe, wie von Schwefelcyanwasserstoffsäure an, und dieselbe Reaction bringen dabei auch die Säuren hervor, in welche die Mekonsäure bei einer höheren Temperatur übergeht. Aus diesem Grund entdeckte man nicht sogleich die Verschiedenheit der letzteren von der ersteren. Die Mekonsäure hat eine bemerkliche Neigung, sich mit Blutlaugenkohle zu verbinden; zwar kann man diese zur Entfärbung der kochendheissen Lösung der gefärbten Säure anwenden und auf diese Weise letztere farblos erhalten; aber nach Liebig's Versuchen verbindet sich dabei viel von der Säure mit der Kohle, woraus sie dann mit Alkali ausziehbar ist. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Mekonsäure nicht von Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt; aber von Salpetersäure wird sie augenblicklich mit ganz ungewöhnlicher Heftigkeit zerstört, so dass von wenig eingelegter Mekonsäure die Flüssigkeit leicht überkocht. Dabei bildet sich viel Oxalsäure.

Die krystallisirte Mekonsäure enthält Wasser. Bis zu + 100° in einem Strom von trockener Luft erhitzt, wird sie milchweiss, ohne zu zerfallen, und verliert 21 Proc. Wasser; die zurückbleibende Säure hält man für wasserfrei. Die Zusammensetzung der Mekonsäure ist von Robiquet und von Liebig untersucht worden; da aber die Versuche des ersteren keine genauen Resultate geliefert zu haben scheinen, werde ich hier nur die Resultate von Liebig's Analyse anführen *). Sie geschah durch Verbrennung von verwitter-

*) Siehe ferner weiter unten mekonsaures Bleioxyd.

ter Mekonsäure und von mekonsaurem Silberoxyd, durch dessen Analyse die Sättigungscapacität der Säure erhalten worden war. Er fand:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	42,15	—	7	—	42,460
Wasserstoff	2,12	—	4	—	1,979
Sauerstoff	55,73	—	7	—	55,561

Das Atomgewicht der Säure ist 1299,995, und ihre Sättigungscapacität 7,937 oder $^1/_7$ ihres Sauerstoffgehalts. Sie kann mit $\overline{Me}$ bezeichnet werden.

Die wasserhaltige Säure scheint $\overline{Me} + 3\dot{H}$ zu sein, in welchem Fall sie 20 Proc. Wasser enthält. Die Abweichung im Versuch kann davon herrühren, dass die Säure bei + 100° zersetzt zu werden anfängt und etwas Kohlensäure und Wasser gibt.

Die *mekonsauren Salze* sind im Allgemeinen schwer löslich und leicht krystallisirbar. Die Säure hat eine besondere Neigung saure Salze zu bilden. Ihre Salze sind wenig untersucht, und unter den beschriebenen gehört vielleicht ein Theil der Brenzmekonsäure an. Sie sind von Sertürner, Choulant und John untersucht worden. In der Glühhitze werden sie zersetzt und die Säure zerstört. In Alkohol sind sie im Allgemeinen unlöslich.

Mekonsaures Kali, $\dot{K}\overline{Me}$, schiesst in Tafeln und Blättern an, ist in 2 Th. kalten Wassers löslich, und enthält Wasser. *Zweifach-saures Salz*, $\dot{K}\overline{Me}^2$, entsteht, wenn man eine Auflösung von Mekonsäure nach und nach mit Alkali vermischt, wobei sich das saure Salz ausscheidet, aber bei zu viel Alkali wieder auflöst.

Mekonsaures Natron, $\dot{N}a\overline{Me}$, erhält man, nach Sertürner, wenn eine spirituose Infusion von Opium mit einer spirituosen Auflösung von essigsaurem Natron vermischt wird, wobei es sich niederschlägt und mit Alkokol gewaschen werden kann. Auch wird es aus der mekonsauren Baryterde erhalten, wenn diese mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron in Wasser digerirt wird. Dieses Salz bedarf zur Auflösung 5 Th. Wassers, und schiesst nach dem Abdampfen in feinen Nadeln an. Es enthält viel Krystallwasser. Nach John's Versuchen gibt es ein saures und ein basisches

mekonsaures Natron, welche beide krystallisirbar und in Wasser leicht auflöslich sind. Das basische Salz verwittert in der Luft.

Mekonsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\,\overline{Me}$, schiesst in 4seitigen Prismen an, löst sich in dem 1½fachen seines Gewichts Wasser auf, verliert beim Erhitzen Wasser, und ist dann ohne Zersetzung sublimirbar. Das *zweifach-saure Salz*, $\dot{N}H^4\,\overline{Me}^2$, entsteht, wenn man die Auflösung des neutralen mit mehr Säure erhitzt und dann erkalten lässt, worauf das sehr schwer lösliche saure Salz anschiesst.

Mekonsaure Baryterde, $\dot{Ba}\,\overline{Me}$, ist in Wasser schwer löslich; jedoch wird Barytwasser nicht von Mekonsäure gefällt. Ihre Unlöslichkeit beim Ausfällen aus dem Opiumextract beruht auf der Einmischung anderer Stoffe.

Mekonsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\,\overline{Me}$, krystallisirt strahlig, enthält Wasser und braucht 8 Th. Wassers zur Auflösung. Das *zweifach-saure* Salz, $\dot{Ca}\,\overline{Me}^2$ krystallisirt in Prismen und ist in Wasser schwer löslich. Ueber dieses Salz findet man noch Einiges bei der Bereitung der Säure angegeben.

Mekonsaure Talkerde, $\dot{Mg}\,\overline{Me}$, ist wenig löslich. Das *saure* Salz ist leicht löslich und krystallisirt in glänzenden, durchsichtigen, platten Nadeln, es schmeckt sauer und zugleich bitter.

Mekonsaure Yttererde, $\dot{Y}\,\overline{Me}$, ist, nach Berlin, in Wasser schwer löslich; eine Yttererde-Lösung wird jedoch nicht von Mekonsäure gefällt. Ist die Säure nicht völlig rein, so wird das Salz noch schwerlöslicher.

Mekonsaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\,\overline{Me}$, ist ein farbloses, leicht lösliches Salz, welches an der Luft und noch schneller durch Salpetersäure roth wird. *Mekonsaures Eisenoxyd*, $\ddot{Fe}\,\overline{Me}^3$, bildet ein auflösliches, schön rothes Salz, das im Sonnenlicht, durch schweflige Säure und durch Zinnoxydul die rothe Farbe verliert, sie aber durch Oxydation wieder erlangt. Nach Vogel zerstört Goldchlorid die rothe Farbe nicht, wodurch sich dieses Salz vom Eisensulfocyanid unterscheidet, welches dadurch gelb wird.

Mekonsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\,\overline{Me}$, ist ein in Wasser unlösliches Salz, welches sich als weisses Pulver niederschlägt.

Nach Robiquet's Analyse besteht es aus 54,1 Proc. Oxyd und 45,9 Säure. Wäre diese Angabe richtig, so würde das Atomgewicht der Säure 1183,13 sein, was mit dem Verhältniss übereinstimmt, dass in dem oben angegebenen Resultat von Liebig ein Atom Wasser mit einbegriffen ist, woraus folgen würde, dass die wirkliche Zusammensetzung der Säure $C^7 H^2 O^6$ wäre, und dass die in der Wärme verwitterte Säure, so wie auch das Silbersalz, 1 Atom Wasser enthielten. Robiquet fand bei seiner Analyse die Säure aus $C^7 H^7 O^6$ zusammengesetzt. Wäre Liebig's Formel die richtige, so würde das Bleisalz nicht mehr als 51,75 Procent Bleioxyd enthalten.

Mekonsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\,\bar{\bar{M}}e$, ist ein schön smaragdgrünes Pulver.

Die *Quecksilbersalze* werden nicht von mekonsauren Salzen gefällt.

Mekonsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\,\bar{\bar{M}}e$, erhält man, wenn man eine Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd mit einer Lösung von Mekonsäure vermischt. Es entsteht ein schneeweisser Niederschlag, der sich beim Auswaschen und Trocknen in glänzende krystallinische Blättchen verwandelt. In etwas concentrirter Salpetersäure löst sich dieses Salz klar auf. Erwärmt man die Lösung, so entsteht ein heftiges Aufbrausen, indem sich zugleich ein weisser, käseähnlicher Niederschlag von Cyansilber bildet. Durch zu viel Salpetersäure wird auch das letztere zerstört. Das Cyan bildet sich hier auf Kosten des Kohlenstoffs der Mekonsäure und des Stickstoffs der Salpetersäure. In der Flüssigkeit bleibt oxalsaures Silberoxyd aufgelöst, welches durch Sättigung der Säure gefällt wird.

Säuren, die durch Einwirkung der Wärme aus Mekonsäure gebildet werden.

1. *Komensäure* (Acidum comenicum). Diese Säure ist von Robiquet entdeckt worden, welcher fand, dass sie unter Entwickelung von Kohlensäure aus der Mekonsäure entsteht, wenn man die Auflösung dieser letzteren lange Zeit kocht. Die Flüssigkeit wird dabei allmählig braun und setzt

nachher beim Erkalten rothe, harte Krystalle ab, die durch Wiederauflösen in kochendem Wasser und Behandeln der Flüssigkeit mit Thierkohle farblos erhalten werden. Bei diesem Kochen wird die Säure auf zweierlei, von einander ganz unabhängige Arten zersetzt. Durch die eine Zersetzungsweise entsteht eine extractartige Substanz, welche die Flüssigkeit zuerst braun und dann schwarz färbt, durch die andere dagegen nur Kohlensäure und Komensäure. Diese beiden Arten hängen nicht von einander ab, und unter gewissen Umständen kann die eine oder die andere hervorgebracht werden. Robiquet hat beobachtet, dass wenn man zu einer, in gleichförmigem Sieden gehaltenen Lösung von mekonsaurem Kali Salzsäure im Ueberschuss mischt, sich unter heftigem Aufbrausen Kohlensäuregas entwickelt und beim darauf erfolgenden Erkalten der Flüssigkeit die neugebildete Komensäure entweder farblos oder nur schwach gelblich anschiesst. Liebig fand, dass wenn man Mekonsäure zu siedender Salzsäure mischt und damit so lange kochen lässt, als sich noch Kohlensäure entwickelt, die Mekonsäure gänzlich in Komensäure verwandelt werde, welche Einwirkung der Salzsäure zu der Art chemischen Einflusses gehören dürfte, die wir oben katalytische Kraft genannt haben, und wobei die Salzsäure die Mekonsäure in Kohlensäure und Komensäure in der Art zersetzt, wie das Ferment den Zucker in Alkohol und Kohlensäure, oder das Platin das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und in Sauerstoff zerlegt. Aus 2 Atomen Mekonsäure entstehen dabei 2 Atome Kohlensäure und 1 Atom Komensäure. — Robiquet, ungeachtet er die Entwickelung der Kohlensäure bei der Bildung der Komensäure richtig beobachtet hatte, sah sich doch in Folge unrichtiger Analysen veranlasst, diese Säure für isomerisch mit der Mekonsäure zu betrachten und sie daher *Acide paraméconique* zu nennen. Liebig dagegen, welcher nachwies, dass sie verschieden zusammengesetzt seien, nannte sie *Metamekonsäure*. Da aber der Zusatz *meta*, in der Art, wie wir ihn zu gebrauchen angefangen haben, diejenige Art isomerischer Modification bezeichnet, bei welcher ein Körper, der das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals zu sein scheint, in einen aus zwei Oxyden zusammengesetzten umgewandelt wird, oder umgekehrt, wie z. B. wenn sich wasserhaltige Cyansäure in

wasserfreie Cyanursäure umwandelt, so würde diese Benennung hier eine andere Zusammensetzungs-Veränderung, als wirklich statt findet, bezeichnen, und aus diesem Grunde habe ich mir erlaubt, für diese Säure einen Namen vom Worte Mekonsäure herzuleiten, der ohne alle theoretische Beziehung ist.

Die Komensäure, im Falle sie gelb oder roth gefärbt erhalten wird, bekommt man leicht farblos, wenn man sie in siedendem Wasser auflöst, und mit Thierkohle behandelt. Sie krystallisirt beim Erkalten in steinharten Körnern oder Warzen; sie ist schwer löslich und bedarf bei +100° ihr 16faches Gewicht Wassers. In der Luft wird sie nicht verändert, und sie verliert nichts an Gewicht, wenn sie bei +120° einem Strom von wasserfreier Luft ausgesetzt wird. Liebig hat sowohl die Säure als das Kupfersalz derselben durch Verbrennung analysirt und hat folgende Zusammensetzung gefunden:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	46,45	—	12	—	46,62
Wasserstoff	2,61	—	8	—	2,53
Sauerstoff	50,94	—	10	—	50,85

Das Atomgewicht ist 1967,116 = $\bar{Ko}$, und ihre Sättigungscapacität, hergeleitet von der Analyse des Silbersalzes, = 5,085 oder 1/10 des Sauerstoffgehalts. Da diese Säure ziemlich stark sauer ist und zu den Basen grosse Verwandtschaft hat, so ist es ziemlich unwahrscheinlich, dass sie aus Wasser sich abscheiden sollte, ohne 1 Atom davon zu binden, in welchem Fall ihre Zusammensetzungsformel $C^{12} H^6 O^9$ wäre. Die Entstehung der Komensäure aus Mekonsäure ist aus folgender Aufstellung klar einzusehen:

2 Atome Mekonsäure	14 C + 8 H + 14 O
davon abgezogen 2 At. $\ddot{C}$	2 C + 4 O
bleibt 1 At. Komensäure	12 C + 8 H + 10 O

Ueber die *komensauren Salze* haben wir bis jetzt noch so gut, wie keine Erfahrung. Nach Robiquet ist das *komensaure Kali*, $\dot{K}\bar{Ko}$, so schwer löslich, dass es sich niederzuschlagen anfängt, sobald die Säure fast gesättigt ist. Das *komensaure Eisenoxyd*, $\ddot{Fe}\bar{Ko}^3$, ist ein dem mekonsauren ähnliches, rothes, lösliches Salz. *Komensaures*

Bleioxyd, $\dot{P}b\overline{Ko}$, ist unlöslich. Robiquet fand für dasselbe gleiche procentische Zusammensetzung wie für das mekonsaure. Dies wäre nur unter der Bedingung möglich, dass was wir eben bei beiden Säuren für die wasserfreie Säure gehalten haben, in der That 1 Atom Wasser enthält, dass, die Bleisalze wasserfrei sind, und dass das mekonsaure das neutrale, das komensaure aber $= \dot{P}b^3 \overline{Ko}^2$ ist. *Komensaures Silberoxyd*, $\dot{A}g\overline{Ko}$, ist ein weisses, unlösliches Pulver.

2. *Brenzmekonsäure* (Acidum pyromeconicum). Diese Säure ist von Sertürner entdeckt worden, der sie jedoch nur für sublimirte Mekonsäure hielt. Wird trockene Mekonsäure über $+110^0$ erhitzt, so fängt sie an, Kohlensäuregas zu entwickeln und verwandelt sich in Komensäure. Nach Robiquet geht dies bei $+200^0$ bis 220^0 sehr rasch und ist ganz beendigt, noch ehe die Masse 230^0 erreicht hat. Von einer noch höheren Temperatur wird die Komensäure zersetzt und gibt die sublimirte Brenzsäure, zu ungefähr $1/5$ vom Gewicht der angewandten Mekonsäure. Die Sublimation geht sehr leicht vor sich, und man erhält zugleich ein wenig Wasser und Essigsäure. In der Retorte bleibt ein nicht flüchtiger Körper, der noch näher untersucht zu werden verdient. Durch fortgesetzte stärkere Hitze wird auch dieser zersetzt, wodurch neue Producte entstehen, die sich den vorhergehenden beimischen; diese Producte sind, nach Robiquet, ausser Kohlensäuregas und brennbaren Gasen, ein dickes Brandöl und noch eine andere Brenzsäure, die sich zu Ende der Operation in langen, federförmig verwachsenen, matt weissen Nadeln im Gewölbe der Retorte ansetzt. Die Operation hat also zwei Perioden, die durch eine vorsichtig geleitete Hitze getrennt werden können, so dass sich ihre Producte nicht mit einander vermischen. Zu den ersten gehören Brenzmekonsäure, Wasser und ein wenig Essigsäure, zu den letzten Brandöl und die zuletzt sublimirte Säure.

Die erhaltene Brenzmekonsäure wird herausgenommen und durch Pressen zwischen Löschpapier getrocknet, worauf sie von Neuem sublimirt wird, was bei sehr geringer Wärme geschieht und wodurch die Säure farblos wird. Sie bildet theils lange Nadeln, theils 4seitige Tafeln, theils sehr verlängerte Octaëder. Sie schmeckt stechend sauer und hin-

tennach bitter. Sie schmilzt bei + 120° bis 125°, fliesst wie Oel, und fängt schon bei dieser Temperatur an zu rauchen und sich zu sublimiren. Sie verflüchtigt sich ohne Zersetzung und ohne Rückstand. Sie ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich, besonders in letzterem, aus dessen heiss gesättigter Lösung sie in glimmerartigen Blättchen anschiesst. Zu einer Goldauflösung gemischt und damit erwärmt, reducirt sie das Gold. Eisenoxyd und seine Salze werden von ihr roth gefärbt, wie von Mekonsäure. Nach Vogel wird eine mit Dinte geschriebene Schrift roth, wenn sie mit einer Lösung dieser Säure überstrichen wird.

Ihre Zusammensetzung ist von Robiquet untersucht worden, da aber seine Analysen der beiden vorhergehenden Säuren ziemlich fehlerhafte Resultate gegeben haben, so muss man in Betreff der letzteren Säure noch prüfende Versuche von Anderen abwarten. Robiquet fand, dass 100 Theile Brenzmekonsäure 107,04 Th. Bleioxyd sättigen, und dass die im Bleisalz enthaltene Säure bei der Verbrennung gab:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	59,281	—	10	—	58,716
Wasserstoff	2,816	—	6	—	2,874
Sauerstoff	37,903	—	5	—	38,410

Das Atomgewicht ist dann 1301,818, $= {}_{p}\overline{Me}$, und die Sättigungscapacität 7,682 oder 1/5 des Sauerstoffgehalts. Die krystallisirte sublimirte Säure gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	53,420	—	10	—	54,046
Wasserstoff	3,637	—	8	—	3,530
Sauerstoff	42,943	—	6	—	42,424

Da hierin 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, d. h. 1 Atom Wasser mehr sind, als in der im Bleisalz enthaltenen Säure, so ist es klar, dass die sublimirte Säure ${}_{p}\overline{Me} + \dot{H}$ oder wasserhaltige Brenzmekonsäure ist. Die Salze dieser Säure sind bis jetzt nicht untersucht, man weiss nur, dass sie leichter löslich sind, als die Salze der beiden vorhergehenden Säuren.

3. *Brenzkomensäure* (Acidum pyrocomenicum). Mit diesem Namen werde ich vorläufig die Brenzsäure bezeichnen, die zu Ende der trocknen Destillation der Mekonsäure er-

halten wird. Bis jetzt ist sie fast noch gar nicht untersucht, und sie könnte vielleicht mit der zuerst von Gruner beobachteten Säure identisch sein, die sich zu Ende der Destillation der Weinsäure bildet. Robiquet gibt über die Brenzkomensäure, der er übrigens keinen Namen gegeben hat, an, dass sie stark sauer und in Wasser schwer löslich sei, und sich in federähnlichen Nadeln sublimire, die sich während der Operation öfters auflösen und verschwinden. Gleich den vorhergehenden färbt sie die Eisenoxydsalze roth.

Lactucasäure.

Diese Säure ist neuerlich von Pfaff in dem Saft von Lactuca virosa entdeckt worden. Um sie zu erhalten, fällt man den geklärten Saft mit schwefelsaurem Kupferoxyd oder essigsaurem Bleioxyd, und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit scheidet sich die Lactucasäure in farblosen Krystallen ab. Sie hat einen stark sauren Geschmack und gleicht der Oxalsäure, von der sie sich jedoch dadurch unterscheidet, dass sie in den Auflösungen neutraler Eisenoxydulsalze einen starken grünen, und in der Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd einen braunen Niederschlag bildet. Mit der Talkerde bildet sie ein wenig lösliches Salz. Ihre übrigen Eigenschaften sind noch nicht untersucht.

Boletsäure (*Acidum boleticum*).

Diese Säure ist von Braconnot entdeckt worden. Sie kommt im *Boletus pseudoigniarius* vor, aus dem er sie auf folgende Art erhielt: Der, bis zur Syrupsconsistenz abgedampfte, ausgepresste Saft wurde mit Alkohol behandelt, der eine weisse Materie unaufgelöst liess. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurde dieselbe in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt. Der mit Wasser angemachte Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und die so erhaltene verdünnte Säure abgedampft, wobei sie in Krystallen anschoss und eine sehr saure Mutterlauge hinterliess, die aus Schwammsäure und Phosphorsäure bestand.

Die Krystalle wurden wieder in Alkohol aufgelöst, welcher ein Kalksalz zurückliess, und als diese Auflösung abgedampft wurde, erhielt er die Säure in noch reineren Krystallen.

Die Boletsäure ist farblos, bildet vierseitige prismatische Krystalle von saurem Geschmack, ähnlich dem von Weinstein, röthet Lackmus, verändert sich nicht an der Luft, knirscht wie Sand zwischen den Zähnen und bedarf 180 Th. Wassers von + 20°, aber nur 45 Th. Alkohol zur Auflösung. Sie ist flüchtig und lässt sich dem grössten Theil nach unverändert sublimiren, wobei sie theils ein Mehl, theils vierseitige Nadeln bildet; gegen das Ende der Operation kommt jedoch etwas brenzliches Oel und eine stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Sie zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, das Eisenoxyd vollkommen aus seinen Salzen auszufällen, das Oxydul aber fällt sie nicht.

Boletsaures Kali krystallisirt schwierig, ist leicht in Wasser auflöslich, aber unauflöslich in Alkohol. *Boletsaures Ammoniak* schiesst leicht in vierseitigen, in der Luft unveränderlichen Prismen an; bei höherer Temperatur schmilzt es, bläht sich auf und sublimirt sich dann. *Boletsaure Baryterde* ist sowohl in Wasser, als in Salpetersäure schwer auflöslich. Sie krystallisirt, schmeckt schwach säuerlich, brennt, auf glühendes Eisen geworfen, mit rother Flamme und Knistern. *Boletsaure Kalkerde* bedarf 100 Th. kalten Wassers zur Auflösung, und schiesst in vierseitigen Prismen an. *Boletsaure Thonerde* ist in Wasser auflöslich. Eben so *boletsaures Manganoxydul*. *Boletsaures Eisenoxydul* ist in Wasser auflöslich; die freie Säure löst das Eisen mit Wasserstoffgas-Entwickelung auf; die Auflösung ist gelblich und trübt sich bald an der Luft. *Boletsaures Eisenoxyd* wird sowohl von der freien Säure, als ihren Salzen niedergeschlagen, wenn sie mit Auflösungen von Eisenoxydsalzen vermischt werden; der Niederschlag ist rostroth, und die Ausscheidung des Oxydes auf diese Art vollkommen. Die Zukunft wird zeigen, welche Anwendung man hiervon in der chemischen Analyse wird machen können. *Boletsaures Bleioxyd* ist unauflöslich, löst sich aber in einem Ueberschuss von Säure auf. Die freie Säure fällt salpetersaures Bleioxyd, beim Umschütteln löst sich aber der Niederschlag wieder auf. *Boletsaures Kupferoxyd* ist schwer auflöslich, und

schlägt sich nach einer Weile, wenn man es durch doppelte Zersetzung bildet, in feinen, seidenglänzenden Nadeln nieder. *Boletsaures Silberoxyd* ist unauflöslich; auch die freie Säure fällt das salpetersaure Silberoxyd, aber ein Ueberschuss von Säure löst es wieder auf.

Schwammsäure (*Acidum fungicum*).

Diese Säure ist ebenfalls von Braconnot entdeckt worden. Sie kommt in einem grossen Theil der Schwämme vor, theils frei, wie in *Peziza nigra*, theils als schwammsaures Kali, wie in *Hydnum Hybridum*, *H. repandum*, *Boletus juglandis*, *B. pseudoigniarius*, *Merulius cantharellus*, *Phallus impudicus* u. a. Diese Säure wird auf folgende Weise dargestellt: Der Schwamm (Braconnot arbeitete mit *Boletus juglandis*) wird zerstossen, der Saft ausgepresst und erhitzt, bis das vegetabilische Eiweiss geronnen ist, dann wird filtrirt und bei gelinder Wärme zur Syrup-Consistenz abgedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol vermischt, welcher das schwammsaure Kali unaufgelöst lässt, das mit Alkohol gut gewaschen wird. Man erhält eine braune Masse unaufgelöst, die in Wasser aufgelöst, filtrirt und mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt wird. Der Niederschlag, welcher unreines schwammsaures Bleioxyd ist, wird mit Schwefelsäure zersetzt, die mit dem 10fachen ihres Gewichts Wasser verdünnt ist. Die so erhaltene Schwammsäure wird mit Ammoniak gesättigt und zur Krystallisation abgedampft, was mehrere Male wiederholt werden muss, um sie von allen aus dem Schwamm mitfolgenden Materien zu befreien. Sobald man das schwammsaure Ammoniak vollkommen farblos erhalten hat, wird es wieder in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt, worauf man den Niederschlag gut auswäscht, und entweder mit schwacher Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die filtrirte saure Flüssigkeit wird zur Syrupconsistenz abgedampft.

Diese Säure ist farblos, scharf sauer, lässt sich nicht krystallisirt erhalten, und zerfliesst wieder nach dem Eintroknen.

Schwammsaures Kali und *Natron* sind beide in Was-

ser sehr leicht auflöslich, können nicht krystallisirt erhalten werden, und sind in Alkohol unauflöslich. *Schwammsaures Ammoniak* krystallisirt leicht mit Ueberschuss an Säure in grossen regelmässigen sechsseitigen Prismen. Ist in 2 Th. kalten Wassers löslich. *Schwammsaure Baryterde* bildet beim Abdampfen eine krystallinische Salzmasse, und ist in 15 Th. kalten Wassers löslich. *Schwammsaure Kalkerde* ist in Wasser schwer auflöslich, von dem sie bei gewöhnlicher Temperatur 80 Th. bedarf. Beim Abdampfen schiesst sie in kleinen vierseitigen, in der Luft unveränderlichen Prismen an. *Schwammsaure Talkerde* schiesst in körnigen, in Wasser leicht auflöslichen Krystallen an. *Schwammsaure Thonerde* trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Eben so *schwammsaures Manganoxydul*. *Schwammsaures Zinkoxyd* schiesst in leicht auflöslichen Parallelepipeden an. *Schwammsaures Bleioxyd* wird als ein weisses unauflösliches Pulver gefällt, wenn Schwammsäure oder eines ihrer Salze in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd getropft wird. Der Niederschlag ist in Essigsäure auflöslich. *Schwammsaures Silberoxyd* ist in Wasser unauflöslich, aber in einem Ueberschuss von Säure so leicht auflöslich, dass es nicht von freier Schwammsäure aus salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird.

Lichensäure (*Acidum lichenicum*).

Sie ist von Pfaff entdeckt worden. Sie ist im isländischen Moos (Cetraria islandica) enthalten, und zwar grossentheils verbunden mit Kalkerde. Nach Pfaff stellt man sie auf folgende Art dar: Man macerirt das Moos mit Wasser, welches für jedes Pfund des ersteren ½ Loth kohlensaures Kali enthält. Diese Auflösung, welche wahrscheinlich ein reineres Product liefern würde, wenn sie kein Kali enthielte, wird fast vollständig mit Essigsäure gesättigt, und alsdann mit aufgelöstem essigsauren Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag enthält eine Verbindung von Bleioxyd mit Extractivstoff, Flechtenbitter, Lichensäure und Kalkerde; man filtrirt ihn ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit ein reineres lichensaures Bleioxyd ab, welches man allein

nimmt. Der erste Niederschlag gibt bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff ein saures Kalkerdesalz, welches beim Abdampfen krystallisirt; der zweite Niederschlag gibt mit Schwefelwasserstoff reine Säure. Dieselbe krystallisirt in farblosen, prismatischen Nadeln von stark saurem Geschmack. Bei der Destillation verflüchtigt sie sich ohne zu schmelzen und ohne Rückstand; ihr Rauch hat einen eigenthümlichen aromatischen Geruch. Die beste Bereitungsmethode dieser Säure würde wahrscheinlich darin bestehen, dass man das saure Kalksalz mit kohlensaurem Kali fällte, das lichensaure Kali durch salpetersaures Bleioxyd, und den Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzte. — Ueber ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist nichts angegeben; aus letzterem krystallisirt sie in Nadeln. Ihre Sättigungscapacität ist sehr gross, nämlich 16,95.

Lichensaures Kali krystallisirt in rechtwinkligen Prismen oder feinen Nadeln und Blättchen; in der Luft unveränderlich. Aehnlich sind das *Natron*- und das *Ammoniak-Salz*. Das *saure Kalkerdesalz* krystallisirt dendritisch und in irregulären Pyramiden. Es ist in 18 Th. Wassers löslich. Das *neutrale* ist sehr wenig löslich und setzt sich als ein krystallinischer Niederschlag ab. *Baryt*- und *Strontianerde* bilden weisse, pulverförmige, unlösliche Salze. *Zinkoxyd*, *Mangansalz* und *Lichenoxyd* bilden unlösliche Salze. Das *Eisenoxydsalz* gleicht dem bernsteinsauren Eisenoxyd. Die Salze von Magnesium, Aluminium, Beryllium, Uran, Nickel, Kobalt, Kupfer, Gold und Platin geben keine Niederschläge. Pfaff bemerkt, dass die Lichensäure mit der Boletsäure grosse Aehnlichkeit habe, nur dass erstere mit der Baryterde ein viel weniger lösliches Salz bilde. Indessen müssen noch weitere Versuche entscheiden, ob beide Säuren identisch sind oder nicht.

Kramersäure (*Acidum cramericum*).

Sie ist zuerst von Peschier beschrieben worden, der sie in dem im Handel vorkommenden Extract der Ratanhiawurzel (Krameria triandria) entdeckte. Nach seiner Vorschrift bereitet man sie auf folgende Art: Man kocht 4 Unzen Ratanhiawurzel mit Wasser aus, schlägt aus dem Decoct den Gerbstoff mit einer Auflösung von 192 Gran Leim, und den

den Farbstoff und die Gallussäure mit 450 Gran schwefelsaurem Eisenoxyd nieder. Zu diesem Gemische fügt man dann 850 Gran Kreide, um das überschüssige Eisensalz zu zersetzen, filtrirt und veidunstet die Flüssigkeit. Der Rückstand, welcher kramersaure Kalkerde enthält, wird mit kohlensaurem Kali zersetzt, und das kramersaure Kali durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffgas gibt der Niederschlag die Kramersäure, die man zur Syrupsconsistenz abdampft. — Eine andere Methode ist folgende: Man sättigt mit kohlensaurem Baryt das vom Gerbstoff befreite, siedendheisse Decoct, und versetzt die filtrirte Flüssigkeit noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, worauf man siedendheiss filtrirt und erkalten lässt. Die kramersaure Barylerde setzt sich dann in Gestalt kleiner, biegsamer, seidenglänzender Krystalle ab, die man in dem 600fachen Gewicht Wassers auflöst und durch essigsaures Bleioxyd zersetzt. Der Niederschlag wird hierauf durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Die Kramersäure krystallisirt schwierig und erst nach längerer Zeit, die Krystalle sind luftbeständig. Sie hat einen sauren und schwach zusammenziehenden Geschmack. Sie *ist nicht* flüchtig. Ihre charakteristische Eigenschaft besteht *in* ihrem Verhalten zur Baryterde, wie ich gleich angeben werde.

Kramersaures Kali krystallisirt in sehr löslichen, luftbeständigen, 6seitigen Prismen. *Kramersaures Natron* krystallisirt leicht in grossen, verwitternden Prismen. *Kramersaures Ammoniak* krystallisirt büschelförmig. *Kramersaure Baryterde* bildet microscopische, biegsame Krystalle, die aus 6seitigen Nadeln und 6seitigen Tafeln bestehen. Zur Auflösung braucht sie 600 Th. siedenden Wassers; in Alkohol ist sie unlöslich. Ihre Auflösung in Wasser wird weder durch Schwefelsäure noch durch schwefelsaure Salze, wohl aber durch kohlensaure Salze gefällt. Die Kramersäure besitzt die sonderbare Eigenschaft, der Schwefelsäure die Baryterde zu entziehen (wovon ich mich selbst überzeugt habe mit Kramersäure, die ich von Peschier erhalten hatte). Es gibt auch ein *basisches* Baryterdesalz, welches in 450 Th. Wassers löslich ist. *Kramersaure Strontianerde* bildet

wenig lösliche, luftbeständige Krystalle. *Kramersaure Kalkerde* krystallisirt in kleinen 6seitigen Nadeln, die gegen 500 Th. siedenden Wassers zur Auflösung bedürfen, und in Alkohol unlöslich sind. Kramersaures Kali gibt mit Eisenoxydsalzen einen gelben, mit Bleisalzen einen weissen Niederschlag.

Equisetsäure (*Acidum equiseticum*).

Sie ist von Braconnot entdeckt worden. Sie kommt, mit Talkerde, und theilweise auch mit Kali und Kalkerde verbunden, im Equisetum fluviatile vor. Um sie zu erhalten, filtrirt man den aus der zerquetschten Pflanze ausgepressten Saft, verdunstet ihn zur Syrupsconsistenz, indem man die dabei sich abscheidenden Salze entfernt, und zieht den Rückstand mit siedendem Alkohol aus. Was nach dessen Verdunstung zurückbleibt, wird mit Wasser behandelt und diese Auflösung mit essigsaurem Baryt zersetzt, so lange sich noch ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt bildet. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird zur Syrupsconsistenz abgedampft, mit Alkohol vom essigsauren Kali befreit, wieder in Wasser gelöst und durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag ist equisetsaures Bleioxyd, welches man mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die bis zur Syrupdicke abgedampfte saure Flüssigkeit liefert beim Erkalten Krystalle von Equisetsäure. Man löst sie wieder in reinem Alkohol auf, um sie von einer kleinen Menge phosphorsaurer Baryt- und Kalkerde zu befreien. Ausserdem ist die Säure gefärbt. Um sie zu entfärben, verdunstet man die Alkohol-Lösung, löst die Säure in Wasser auf, und mischt ein wenig salpetersaures Bleioxyd hinzu, wodurch der grösste Theil der färbenden Materie gefällt wird. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Die Equisetsäure krystallisirt in farblosen, verworrenen Nadeln. Sie hat einen sauren Geschmack, jedoch schwächer als der der Weinsäure. Sie verändert sich nicht in der Luft. Bei der trocknen Destillation schmilzt sie, bläht sich auf, zersetzt sich und gibt ein nicht krystallisirendes saures Liquidum und eine kleine Menge empyreumatisches Oel. In

Wasser ist sie weniger löslich als die Weinsäure; aus ihrer Auflösung in Alkohol krystallisirt sie nicht beim Abdampfen, bildet aber auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein krystallinisches Häutchen, das sich nach dem Wegnehmen immer wieder erneuert.

Weder die Zusammensetzung noch die Sättigungscapacität dieser Säure ist bis jetzt bestimmt worden. Mit *Kali* und mit *Natron* bildet sie zerfliessliche, nicht krystallisirbare Salze; mit *Ammoniak* ein krystallisirbares Salz. Das *Baryterdesalz* ist sehr löslich und sieht wie ein weisses Email aus. Mit *Kalkerde*, *Talkerde* und *Zinkoxyd* bildet sie sehr lösliche, gummiähnliche Salze, die sich in der Luft nicht verändern und in Alkohol nicht lösen. Die *Eisenoxydulsalze* werden nicht durch Equisetsäure gefällt, wohl aber die *Eisenoxydsalze*. Mit *Bleioxyd* gibt sie ein in Wasser und in Essigsäure unlösliches, in Salpetersäure lösliches Salz. Daher wird die Equisetsäure durch essigsaures, und nicht durch salpetersaures Bleioxyd gefällt. Mit *Kupferoxyd* gibt sie ein schön grünblaues Salz, welches sich, durch doppelte Zersetzung gebildet, aus einer verdünnten Flüssigkeit in kleinen Krystallen, und aus einer concentrirten in Flocken niederschlägt. Mit *Quecksilberoxydul* bildet die Equisetsäure einen weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Salpetersaures *Silberoxyd* wird nicht von phosphorsäurefreier Equisetsäure gefällt.

Valeriansäure (*Acidum valerianicum*).

Diese Säure kommt in der Wurzel von Valeriana officinalis vor, woher sie den Namen hat. Sie ist erst neuerlich von Grote entdeckt worden. Penz und besonders Trommsdorff haben sie näher studirt.

In der Valerianawurzel kommt sie mit einem flüchtigen Oel verbunden vor, und man erhält sie daraus durch Destillation der zerschnittenen Wurzel mit Wasser, indem man von letzterem eine Quantität abdestillirt, dass es dem halben Gewicht der Wurzel entspricht. Mit dem Wasser geht dann ein Oel über, die Säure aber hat sich zwischen das Wasser und das Oel getheilt, so dass beide davon enthalten. Das Oel wird für sich genommen und mit einer Lösung von

11 *

Kali- oder Natronhydrat geschüttelt, bis es die Eigenschaft, Lackmus zu röthen, gänzlich verloren hat. Diese alkalische Flüssigkeit wendet man dann zur Sättigung des sauren Wassers an, dampft die Auflösung ab und destillirt sie dann in sehr concentrirtem Zustand mit Schwefelsäure. Von dieser nimmt man nur so viel, dass nur ein Theil des schwefelsauren Salzes sauer und der andere neutral wird, worauf man ohne Gefahr die Destillation bis zur Trockne gehen lassen kann. Das erhaltene Destillat besteht auch nun aus einem Oel und einer wässrigen Flüssigkeit. Das erstere ist Valeriansäure und die letztere eine Auflösung derselben in Wasser. Aber die ölartige Säure selbst enthält eine Portion Wasser aufgelöst, welches davon abdestillirt werden kann. Bei dieser Destillation setzt man ein Thermometer in die Säure; so lange der Siedepunkt im Steigen bleibt, ist das Uebergehende wasserhaltig, sobald er aber auf + 132° gekommen ist, wird die Vorlage mit einer anderen trocknen vertauscht, in welche die von Wasser befreite Säure überdestillirt.

Die Valeriansäure hat folgende Eigenschaften: Sie ist farblos, von etwas öliger Consistenz, von eigenthümlichem, saurem, stechendem Geruch, der etwas vom Geruch der Wurzel hat, und einem scharf sauren Geschmack. Auf der Zunge bewirkt sie unter einem brennenden Gefühl einen weissen Fleck, der allmählig wieder vergeht, eine Eigenschaft, die sie mit mehreren anderen ölartigen Säuren, die aus thierischen Fetten, wie z. B. Butter, Fischöl u. a. erhalten werden, gemein hat, denen überhaupt die Valeriansäure in ihren übrigen Eigenschaften sehr analog ist. In vielem Wasser aufgelöst hat sie einen weniger scharf sauren Geschmack und hinterlässt einen süsslichen Nachgeschmack. In Betreff des spec. Gewichts der von Wasser befreiten Säure stimmen die Angaben nicht völlig überein. Trommsdorff fand dasselbe = 0,944, Trautwein dagegen = 0,93. Sie bleibt noch bei — 21° flüssig. Die noch nicht von Wasser befreite Säure erstarrt bei — 12°, und sieht dann wie Fett aus. Der Siedepunkt der Säure ist, wie schon angegeben wurde, + 132° bei 0,73 Meter Druck. Sie ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender, nicht rusender Flamme und ohne Rückstand. Die Röthung, welche sie auf Lackmus

bewirkt, verschwindet in der Luft. Auf Papier gibt sie einen ebenfalls verschwindenden Fettfleck. Bei + 12° bedarf sie 30 Th. Wassers zur völligen Auflösung. Dagegen lösen 3 Th. Säure 1 Th. Wasser auf, ohne ihre ölige Beschaffenheit zu verlieren, oder sich in zwei Schichten zu trennen. Mit wasserfreiem Alkohol lässt sie sich nach allen Verhältnissen vermischen. Ein Gemische von gleichen Theilen wird von etwas zugemischtem Wasser getrübt. Nach Trautwein lässt sich eine Säure von 0,93 spec. Gewichts nach allen Verhältnissen mit Terpenthinöl vermischen. Nach Trommsdorff vermischt sich die von 0,944 weder mit Terpenthinöl noch mit Baumöl. Von rauchender Schwefelsäure wird sie zersetzt, das Gemische bräunt sich und entwickelt in der Wärme schweflige Säure. Salpetersäure, selbst recht concentrirte und kochende, wirkt nicht darauf, sie können zusammen destillirt werden. Mit concentrirter Essigsäure lässt sie sich vermischen. Sie löst Jod auf, welches sich durch Wasser wieder abscheiden lässt. Kalium entwickelt Wasserstoffgas darin und bildet valeriansaures Kali, was darauf beruht, dass die ölige Säure 1 Atom oder 8,73 Procent chemisch gebundenes Wasser enthält, welches sich durch stärkere Basen ausscheiden lässt und vom Kalium *zersetzt* wird.

Die Zusammensetzung und Sättigungscapacität dieser Säure ist von Trommsdorff bestimmt worden:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	64,857	—	10	—	64,960
Wasserstoff	9,660	—	18	—	9,545
Sauerstoff	25,483	—	3	—	25,495

Ihr Atomgewicht ist 1176,68, $= \bar{V}$, und ihre Sättigungscapacität 8,498 oder ⅓ ihres Sauerstoffgehalts. Die ölartige Säure ist $\bar{V} + \dot{H}$.

Die *Salze* der Valeriansäure behalten stets etwas vom eigenen Geruch der Säure. Ihr Geschmack ist eigenthümlich und etwas süsslich, bei einigen selbst zuckersüss. Beim Anfühlen haben sie etwas Fettiges. Wird eine concentrirte Lösung eines valeriansauren Salzes mit einer stärkeren Säure vermischt, so scheidet sich ölige Valeriansäure ab, die oben aufschwimmt. Sowohl Essigsäure als Bernsteinsäure scheiden die Valeriansäure ab, allein Benzoësäure vermag sie

nicht auszutreiben. Dagegen zersetzt concentrirte Valeriansäure Chlorcalcium, so dass die Säure nicht vermittelst dieses Salzes von Wasser befreit werden kann, ohne salzsäurehaltig zu werden. Werden die löslichen Salze stark eingekocht, so nehmen sie, statt anzuschiessen, eine klebrige, kleisterartige Consistenz an. Dies geschieht besonders leicht mit den Salzen von Kali, Natron und Bleioxyd. Saure Salze sind nicht bekannt. Bei der Zerstörung der Salze in der Wärme geht ein Theil Valeriansäure unverändert weg.

Valeriansaures Kali, $\dot{K}\bar{V}$, krystallisirt nicht, wird an der Luft feucht, ist in wasserfreiem Alkohol löslich, schmilzt bei + 140° ohne Zersetzung, ist dann wasserfrei und schmeckt süsslich.

Valeriansaures Natron, $\dot{Na}\bar{V}$, verhält sich eben so.

Valeriansaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\bar{V}$, wird erhalten, wenn eine gesättigte Lösung von kohlensaurem Ammoniak in die ölartige Säure in geringem Ueberschuss gelegt, und die Lösung unter eine Glasglocke neben ein Gefäss mit starkem kaustischem Ammoniak gestellt wird. Das Salz krystallisirt dabei in concentrischen Strahlen. In der Luft verliert es Ammoniak und wird sauer; es ist sublimirbar, und in Wasser und Alkohol löslich.

Valeriansaure Baryterde, $\dot{Ba}\bar{V}$, krystallisirt in Prismen, die sich in der Luft nicht verändern.

Valeriansaure Strontianerde, $\dot{Sr}\bar{V}$, bildet lange, 4seitige Tafeln, die in der Luft verwittern. Die Lösung in Alkohol brennt carmoisinroth.

Valeriansaure Kalkerde, $\dot{Ca}V$, krystallisirt in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen, die in warmer und trockener Luft verwittern. Erweicht bei + 140° und schmilzt bei + 150°, fängt aber dann an zersetzt zu werden.

Valeriansaure Talkerde, $\dot{Mg}\bar{V}$, krystallisirt in regelmäsigen, in Alkohol wenig löslichen Prismen.

Valeriansaure Thonerde, $\ddot{Al}\bar{V}^3$, ist in Wasser unlöslich.

Valeriansaure Beryllerde, $\ddot{G}\bar{V}^3$, trocknet zu einem Gummi ein. Enthält es Thonerde, so schlägt sich diese nieder.

Valeriansaure Zirconerde, $\ddot{\bar{\text{Zr}}}\,\bar{\text{V}}^3$, scheint unlöslich zu sein.

Valeriansaures Manganoxydul, $\dot{\text{Mn}}\,\bar{\text{V}}$, krystallisirt in rhombischen Tafeln.

Valeriansaures Zinkoxyd, $\dot{\text{Zn}}\,\bar{\text{V}}$, bildet der Borsäure ähnliche Blättchen, ist in der Luft unveränderlich, bei + 140° ohne Zersetzung schmelzbar, in Wasser und Alkohol löslich.

Valeriansaures Eisenoxydul, $\dot{\text{Fe}}\,\bar{\text{V}}$, war nicht durch Einwirkung von Valeriansäure auf Eisenspähne zu erhalten. Das *Oxydsalz*, $\ddot{\bar{\text{Fe}}}\,\bar{\text{V}}^3$, ist in Wasser wenig löslich, und wird mit dunkelbrauner Farbe gefällt. Von der freien Säure wird es mit rother Farbe aufgelöst.

Valeriansaures Kobaltoxyd, $\dot{\text{Co}}\,\bar{\text{V}}$, krystallisirt in violettrothen Prismen; die Lösung ist rosenroth.

Valeriansaures Nickeloxyd, $\dot{\text{Ni}}\,\bar{\text{V}}$, ist in Wasser schwer löslich, pulverförmig, apfelgrün, löslich in der ölartigen Säure, so wie auch in kochendem Alkohol, woraus es sich beim Abdampfen pulverförmig absetzt.

Valeriansaures Bleioxyd, $\dot{\text{Pb}}\,\bar{\text{V}}$, ist sehr leicht löslich. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man ein blätteriges Salz, beim raschen Einkochen dagegen nur eine zähe Masse. Mit Bleioxyd digerirt bildet es ein basisches Salz.

Valeriansaures Kupferoxyd, $\dot{\text{Cu}}\,\bar{\text{V}}$, krystallisirt in schönen grünen Prismen; ist in kochendem Wasser viel löslicher als in kaltem; auch in Alkohol löslich; in der Luft unveränderlich.

Valeriansaures Quecksilberoxyd, $\dot{\text{Hg}}\,\bar{\text{V}}$. Das Oxyd verbindet sich in der Wärme mit der ölartigen Säure zu einer rothen pflasterartigen Masse, woraus kochendes Wasser neutrales Salz auszieht, welches beim Erkalten in sternförmig gruppirten, farblosen Nadeln anschiesst. Die Mutterlauge hinterlässt beim Abdampfen eine rothe, in Wasser nicht lösliche Masse, die sich aber bei gelinder Wärme mit rother Farbe in der ölartigen Säure auflöst. Durch doppelte Zersetzung kann man das Oxydsalz als ein weisses Pulver niederschlagen. Beim gelinden Erhitzen verliert es seine Säure, wird roth, basisch und in kochendem Wasser unlöslich.

Valeriansaures Silberoxyd, $\dot{A}g\,\bar{\bar{V}}$, ist schwer löslich und wird durch doppelte Zersetzung gefällt.

Fumarsäure (*Acidum fumaricum*).

Diese Säure ist in Verbindung mit Kalkerde in Fumaria officinalis enthalten, woher ihr Name. Sie wurde zuerst von Peschier bemerkt und nachher von Winkler näher studirt. Sie kann auch künstlich hervorgebracht werden, nämlich durch trockne Destillation der Aepfelsäure, wie ich bereits in den Zusätzen im V. Bd. angeführt habe, und die so gebildete Säure hat den Namen *Paramaleinsäure* erhalten. Was ich hier über die Fumarsäure anzuführen habe, ist aus Winkler's Angaben entlehnt.

Um sie darzustellen, muss man eine grössere Menge von frischer Fumaria off., z. B. 50 bis 100 Pfund, sammeln, zerschneiden und mit dem 4 bis 6 fachen Gewicht Wassers zwei Mal nach einander auskochen, die Flüssigkeit abgiessen, die Masse auspressen und die sämmtliche Flüssigkeit zum Klären hinstellen. Nach Abgiessung des Klaren wird das Uebrige abfiltrirt und die ganze Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz eingekocht, wozu man sich zuletzt eines Wasserbades bedienen muss. Zu dem noch warmen Syrup setzt man so viel Salzsäure, dass die Flüssigkeit einen deutlich aber nicht scharf sauren Geschmack bekommt, worauf man sie einige Wochen lang an einem sehr kühlen Ort stehen lässt, während dessen sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes kleine, harte, bräunliche Krystalle absetzen. Man giesst die Mutterlauge ab, wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser, zerreibt sie zu feinem Pulver und vermischt sie mit dem 10 fachen Gewicht Wassers, dem man eine zur Auflösung der Säure hinreichende Menge kohlensauren Kali's zusetzt. Die so erhaltene Salzlösung wird bis fast zum Sieden erhitzt und mit einem kleinen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch eine harzige Substanz niedergeschlagen wird, während die Säure in der siedendheissen Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Diese wird nun siedend filtrirt. Beim Erkalten schiesst die Säure in weniger gefärbten Krystallen an. Nachdem man sie noch einmal in siedendem

Wasser aufgelöst und die Lösung durch Thierkohle entfärbt hat, schiesst die Säure nach dem Filtriren und Erkalten in vollkommen weissen Krystallen an. Beim langsamen Abkühlen bildet sie dendritische Verwachsungen, beim raschen Abkühlen eine warzenförmig verwachsene Masse. 100 Pfd. Fumaria geben ungefähr 2½ Unze Säure.

Sie hat folgende Eigenschaften: Sie ist farb- und geruchlos, schmeckt rein sauer, lässt sich ohne vorhergehende Schmelzung in krystallinischen Flocken oder in langen Nadeln sublimiren. Die Dämpfe reizen stark Augen und Nase. Sie hinterlässt keinen Rückstand. In einem offenen Gefäss ist sie entzündlich und verbrennt mit blauer Farbe. Bei + 10° bedarf sie 390 Th. Wassers zur Auflösung, aber in siedendem Wasser ist sie viel löslicher. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird sie viel leichter gelöst als von Wasser; aus diesen Auflösungen wird sie beim Abdampfen krystallisirt erhalten. Von Schwefelsäure oder Salpetersäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt.

Wie bereits im V. Bd. pag. 444 bei der Paramaleinsäure angeführt wurde, ist ihre Zusammensetzung $C^4H^2O^3$, ihr Atomgewicht 618,223, und ihre Sättigungscapacität 16,14.

Die Salze der Fumarsäure haben einen eigenen milden, und in keiner Hinsicht von der Säure abhängenden Geschmack. Die meisten der in Wasser löslichen sind in Alkohol unlöslich. Sie vertragen eine Temperatur von + 250° ohne zersetzt zu werden. Die Fumarsäure treibt die Essigsäure aus, wird aber nicht von dieser ausgetrieben. Sie hat Neigung saure Salze zu bilden.

Fumarsaures Kali, $\dot{K}\,{}_p\overline{M}$, krystallisirt in fast durchsichtigen geschobenen 4 seitigen Tafeln, hat einen milden, wenig salzigen Geschmack, ist in Alkohol unlöslich, wird in der Wärme milchweiss, verliert Krystallwasser ohne zu zerfallen, schmilzt halb, schwärzt und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Mischt man zu einer warmen Auflösung des neutralen Salzes noch ein Atomgewicht Säure, und löst sie im Kochen auf, so schiesst beim Erkalten ein saures Salz in Nadeln oder schmalen 4 seitigen, an den Enden quer abgestumpften Prismen an, von saurem Geschmack und ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, aber viel löslicher in heissem. Alkohol von 0,809 löst im Kochen etwas davon

auf, welches beim Erkalten wieder heraus krystallisirt. Beim Erhitzen gibt dieses Salz kein Krystallwasser ab.

Fumarsaures Natron, $\dot{Na}\,{}_p\bar{M}$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in milchweissen, seidenglänzenden Nadeln oder feinen Prismen, die in Wasser leicht löslich sind.

Fumarsaures Ammoniak, $\dot{NH}^4\,{}_p\bar{M}$, krystallisirt ebenfalls in feinen, an den Enden quer abgestumpften Prismen oder Nadeln. Es schmeckt milde. Bei der Sublimation wird es zersetzt; in Wasser leicht löslich, nicht in Alkohol.

Fumarsaure Baryterde, $\dot{Ba}\,{}_p\bar{M}$, entsteht, wenn man das aufgelöste Kalisalz mit einer Auflösung von Chlorbarium vermischt und stehen lässt, wobei sich das Barytsalz nach und nach in kleinen, glänzenden, rhomboïdalen Prismen absetzt. In Wasser ist es wenig löslich. Nach einiger Zeit verliert es seine Durchsichtigkeit und wird milchweiss, selbst in einer verschlossenen Flasche. Bei $+100^0$ verliert es 15 Proc. Krystallwasser. Diese Angabe als richtig angenommen, enthält das Salz 4 At. Wasser, wovon es bei $+100^0$ nur 3 verliert.

Fumarsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\,{}_p\bar{M}$, wird auf gleiche Weise erhalten, aus der gemischten Auflösung von Chlorcalcium und Kalisalz. Sie krystallisirt nach und nach in kleinen glänzenden Schuppen oder Körnern, und ist luftbeständig.

Fumarsaures Zinkoxyd, $\dot{Zn}\,{}_p\bar{M}$, ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in kurzen, 4seitigen, an den Enden schief abgestumpften Prismen, die öfters kreuzweise verwachsen sind. Sie sind nicht völlig durchsichtig, in der Wärme verlieren sie Krystallwasser und werden milchweiss. In Alkohol nicht löslich.

Fumarsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\,{}_p\bar{M}$, fällt in Gestalt eines schweren weissen Pulvers nieder; wenn das Kalisalz mit einem Bleisalz siedendheiss vermischt und heiss filtrirt wird, so setzt sich eine kleine Menge Bleisalz in leichten Krystallnadeln ab. Es enthält kein Wasser.

Fumarsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}\,{}_p\bar{M}$, schlägt sich als ein hellblaues, krystallinisches Pulver nieder, welches 5 Atome Krystallwasser enthält, das es in der Wärme verliert. In kaustischem Ammoniak gelöst und zum freiwilligen Verdunsten

hingestellt, bildet sich ein basisches Doppelsalz in kleinen dunkelblauen Octaëdern.

Fumarsaures Silberoxyd, $\dot{A}g\,{}_{p}\overline{M}$, ist ein weisses, unlösliches, abfärbendes Pulver, welches sich im Sonnenlicht schwärzt, in Salpetersäure und in Ammoniak auflöst, aus welchem letzteren beim freiwilligen Verdunsten kleine Nadeln anschiessen, welche ein Doppelsalz sind.

Benzoësäure (*Acidum benzoicum*).

Diese Säure wird aus dem Benzoëharz erhalten, von dem sie den Namen hat. Schon 1680 ist sie unter dem Namen von Benzoëblumen von Blaise de Vigenère beschrieben worden. Sie kommt in mehreren Pflanzen, besonders vom Genus Styrax, so wie im Tolu- und Peru-Balsam vor, und sie bildet sich aus dem Bittermandelöl durch dessen Oxydation an der Luft. Nach Grotthuss soll sie auch bei Behandlung des flüchtigen Oels von Anis oder Fenchel mit Salpetersäure, und nach Dumas durch gleiche Behandlung des Zimmtöls gebildet werden.

Aus dem Benzoëharz erhält man die Benzoësäure sowohl durch Sublimation als durch Auskochen mit Wasser, aber auf keine dieser Arten erhält man das ganze darin enthaltene Quantum. Am besten ist es daher, die Säure mit Basen auszuziehen. Man digerirt das fein gepulverte Benzoëharz mit ungefähr ¼ seines Gewichts kohlensauren Kalis, setzt die Digestion 24 Stunden lang bei $+60^{\circ}$ fort, und kocht alsdann die Masse, bis das Harz zu einem Kuchen zusammen gegangen ist. Dabei vereinigt sich die Säure mit dem Alkali, welches zugleich eine Portion Extractivstoff und etwas im Alkali lösliches Harz auszieht. Nachdem man die Harzmasse zu wiederholten Malen mit Wasser ausgekocht hat, filtrirt man die vermischten Flüssigkeiten, erhitzt sie bis zum Sieden und versetzt sie so lange mit Schwefelsäure, als noch Aufbrausen entsteht oder bis die Flüssigkeit bedeutend sauer schmeckt, worauf man siedendheiss filtrirt und erkalten lässt, wo dann die Benzoësäure in graugelben, nadelförmigen Krystallen anschiesst. Auf dem Filtrum bleibt das durch die Säure gefällte Harz.

Die Benzoësäure wird am leichtesten und besten durch Sublimation gereinigt; indessen kann sie auch durch Auflösung in siedendem Wasser und Behandlung mit Blutlaugenkohle gereinigt werden. In einigermaasen grossen Krystallen erhält man die Säure, wenn sie in Alkohol aufgelöst und die Auflösung im Wasserbade abgedunstet wird. Die Angabe, dass eine Auflösung von Benzoësäure in kohlensaurem Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten die Säure in grossen und regelmäsigen Krystallen absetze, habe ich in so fern nicht bestätigt gefunden, als diese Krystalle Ammoniak enthielten.

Eine andere Bereitungsmethode der Säure aus dem Harz besteht darin, dass man das fein geriebene Harz mit Kalkhydrat und Wasser kocht, wobei sich benzoësaure Kalkerde in der Flüssigkeit auflöst und Kalkerde sich mit dem Harz verbindet, welches nun nicht mehr so leicht wie bei der Anwendung von Alkali zu einem Kuchen zusammenschmilzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure gefällt und die noch etwas gefärbte Säure entfärbt.

Noch eine andere Bereitungsmethode ist von Stoltze angegeben worden und soll die höchste Ausbeute liefern. Man löst das Benzoëharz in dem 3fachen Gewicht Alkohol auf, neutralisirt diese Lösung mit einer Lösung von 1 Th. kohlensaurem Natron in 8 Th. Wasser, die vorher mit 3 Th. Alkohol vermischt worden ist, setzt dann noch etwas mehr Wasser hinzu und destillirt den Alkohol ab. Das Harz scheidet sich dann aus und in der Flüssigkeit bleibt benzoësaures Natron, das man auf obige Weise durch Schwefelsäure abscheidet. Nach dieser Methode soll man 18 Proc. Säure aus dem Harz bekommen, während man nach den vorhergehenden nie mehr als 12½ bis 13 Proc. bekommt. Indessen ist das Benzoëharz nicht immer gleich reich an Säure.

Die Benzoësäure lässt sich sehr leicht sublimiren. Man nimmt dazu eine Retorte mit sehr weitem Hals und deren Kugel so warm gehalten werden kann, dass sich kein Theil der Säure darin condensirt. Dieselbe sublimirt sich in farblosen Blättchen und dünnen, öfters sehr langen Nadeln. Beim Herausnehmen zeigt sie einen starken Glanz und fällt zu einer aus dünnen Blättchen verwebten Masse zusammen. Beim Krystallisiren aus ihrer erkaltenden Lösung in Wasser bildet sie Nadeln, was sich aber nachher aus der übrigen

Flüssigkeit beim freiwilligen Verdunsten absetzt, bildet Blätter. Die vollkommen reine Benzoësäure ist geruchlos, aber die aus dem Benzoëharz bereitete Säure besitzt in der Regel, selbst nach der Sublimation, einen angenehmen, vanilleartigen, wiewohl nur schwachen Geruch, der von einer geringen Einmischung eines flüchtigen Oels herrührt. Ihr Geschmack ist schwach sauer, aber stechend und lange anhaltend. Bei $+120^0,5$ schmilzt sie wie Fett und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. Die Dämpfe von der geschmolzenen Säure reizen die Augen zu Thränen und erregen einen beschwerlichen Husten. Sie siedet bei $+239^0$, über welche Temperatur hinaus sie gasförmig bleibt. Das specifische Gewicht ihres Gases ist nach Mitscherlich 4,27. Ist die Säure vollkommen rein, so wird bei ihrer Verflüchtigung nur höchst wenig davon zersetzt. Von der unreinen Säure wird viel zersetzt, und eine mit Sand gemengte Benzoësäure wird bei der trocknen Destillation, unter Entwickelung vielen brennbaren Gases, grösstentheils zerstört. Im geschmolzenen Zustand lässt sich die Benzoësäure leicht anzünden und verbrennt dann mit leuchtender, rusender Flamme. In kaltem Wasser ist diese Säure sehr schwerlöslich; bei $+15^0$ bedarf sie ungefähr 200 Th. davon. Dagegen löst sie sich in siedendem Wasser in so grossem Verhältniss auf, dass beim Erkalten die Flüssigkeit zu einer Masse von Krystallnadeln gesteht, aus welcher die Flüssigkeit dann ausgedrückt werden kann. Schon von 1 Th. Säure, in 30 Th. siedenden Wassers gelöst, sieht die erkaltete Flüssigkeit erstarrt aus. Von Alkohol wird sie in weit grösserer Menge als von Wasser aufgelöst, und eine gesättigte Alkohol-Lösung wird von Wasser getrübt. Auch in Aether und fetten und flüchtigen Oelen ist sie löslich. Von Schwefelsäure wird sie nicht zerstört, und mit der wasserfreien vereinigt sie sich chemisch, wie ich weiter unten zeigen werde. Auch von kochender Salpetersäure wird sie nicht zerstört. Die harzhaltige Säure entwickelt zuweilen beim Kochen mit Salpetersäure den Geruch nach Blausäure, und die aus der erkaltenden Flüssigkeit krystallisirende Benzoësäure schmeckt bitter wie Galle.

Die Benzoësäure enthält chemisch gebundenes Wasser, was 7,27 Proc. ihres Gewichts, oder 1 Atom auf 1 Atom

Säure ausmacht. Die Säure, in Gasform betrachtet, macht das damit verbundene Wasser die Hälfte ihres Volumens aus.

Die Benzoësäure ist von mir, und später von Liebig und Wöhler analysirt worden. Meine Analyse, zu einer Zeit angestellt, wo man weder für das Atomgewicht des Kohlenstoffs noch des Wasserstoffs die richtige Zahl kannte, führte durch Berechnung nach den damals angenommenen Atomgewichten *) zu einer unrichtigen Formel, deren Fehlerhaftigkeit von Liebig und Wöhler entdeckt wurde. Diese analysirten das benzoësaure Silberoxyd. Ich dagegen hatte zur Analyse zweifach basisches benzoësaures Bleioxyd ($\dot{P}b\,\bar{B}z + 2\,\dot{P}b$) angewendet. Die Analysen gaben:

	B.		L. & W.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	75,405	—	74,378	—	14	—	74,70
Wasserstoff	4,350	—	4,567	—	10	—	4,36
Sauerstoff	19,644	—	21,055	—	3	—	20,94

Das Atomgewicht der Säure ist 1432,53, und ihre Sättigungscapacität 6,98 oder ⅓ ihres Sauerstoffgehalts. Aus weiter unten anzugebenden Gründen bezeichnen wir ihr Atom theils mit $\bar{B}z$ und theils mit $\ddot{B}z$.

Die *benzoësauren Salze* haben einen eigenen, pikanten, süsslichen, von der Säure abhängigen Geschmack. Sie werden bei gewöhnlicher Temperatur von den meisten anderen Säuren zersetzt, welche die Benzoësäure ausscheiden, die zu den schwächsten Säuren gehört. Die meisten benzoësauren Salze sind in Wasser und in wasserfreiem Alkohol löslich. Die unlöslichen sollen, nach Lecanu und Serbat in Auflösungen von essigsaurem Kali oder Natron, so wie von salpetersaurem Natron löslich sein, aber weder in einer Lösung von salpetersaurem Kali noch in einer Lösung von schwefelsaurem Kali oder Natron. Die Benzoësäure hat Neigung saure Salze zu bilden.

Benzoësaures Kali, $\dot{K}\,\ddot{B}z$, krystallisirt schwierig in feinen, federähnlich vereinigten Nadeln, efflorescirt gern an den

*) Das des Kohlenstoffs wurde zu 75,15 statt 76,42, und das des Wasserstoffs zu 12,75 statt 11,1 angenommen, wodurch bei einer so grossen Anzahl von Atomen die Fehler bedeutend wurden und zu der Formel $C^{15} H^{12} O^{3}$ leiteten.

Rändern des Gefässes, und enthält 1 Atom Wasser, welches bei der Wärme des Wasserbades entweicht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es nicht veränderlich. Aus seiner Lösung in wasserfreiem Alkohol krystallisirt das Salz in einer Fett ähnlichen Masse. Mit überschüssiger Säure entsteht ein schwerer lösliches Salz, welches 10 Th. Wassers zur Auflösung bedarf und nadelförmig krystallisirt. Die überschüssige Säure kann durch Hitze ausgetrieben werden.

Benzoësaures Natron, $\dot{Na}\ddot{Bz}$, krystallisirt in etwas verwitternden Nadeln. In Alkohol, selbst siedendem, ist es schwer löslich.

Benzoësaures Lithion, $\dot{L}\,Bz$, ist leicht löslich und trocknet zu einer weissen, an der Luft feucht werdenden Salzmasse ein, ohne ordentlich zu krystallisiren.

Benzoësaures Ammoniak, $\dot{N}H^4\ddot{Bz}$, wird, wie das Kalisalz, krystallisirt erhalten, wenn die Säure bis nahe zur Sättigung in der Wärme in concentrirtem kaustischem Ammoniak aufgelöst und die Lösung dann erkalten gelassen wird. Dieses Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich, und wird in feuchter und warmer Luft feucht, wird aber nachher wieder durch Verlust an Ammoniak trocken, indem es sich in ein saures Salz verwandelt. *Saures benzoësaures Ammoniak* entsteht, wenn man eine Lösung des neutralen Salzes freiwillig verdunsten lässt, wobei es in grossen und regelmässigen Krystallen anschiesst, während ein Theil an den Rändern efflorescirt. Wird die Auflösung des neutralen Salzes gekocht, so entweicht Ammoniak, und beim Erkalten krystallisirt dann das saure Salz, je nach ungleich rascher Abkühlung, in federförmig vereinigten Nadeln oder in Körnern.

Benzoësaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{Bz}$, krystallisirt in Nadeln, ist in der Luft unveränderlich, ist schwer löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Wasser.

Benzoësaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{Bz}$, verhält sich wie das vorhergehende Salz, nur verlieren die Krystalle ihren Glanz in der Luft, ohne jedoch zu verwittern.

Benzoësaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{Bz}$, krystallisirt theils in federförmig vereinigten Nadeln, theils in Körnern, verwittert in der Luft, löst sich in 20 Th. kalten und in viel weniger kochenden Wassers auf.

Benzoësaure Talkerde, $Mg\,\dddot{Bz}$, ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in federförmigen, in der Luft verwitternden Nadeln.

Benzoësaure Thonerde, $\dddot{Al}\,\dddot{Bz}^3$, gesteht beim Erkalten ihrer gesättigten Lösung zu einer krystallinischen Masse. Ist in Wasser ziemlich leicht löslich, wiewohl sie leicht niederfällt, wenn man die etwas concentrirten Lösungen von einem Thonerdesalz und von benzoësaurem Kali mit einander vermischt.

Benzoësaure Beryllerde, $\dddot{G}\,\dddot{Bz}^3$, ist unlöslich. Sie schlägt sich zwar nicht sogleich bei der Bildung durch doppelte Zersetzung nieder, aber nach wenigen Augenblicken scheidet sie sich in Gestalt eines gallertartigen Niederschlags ab, der durch Verdünnung und Kochen nicht aufgelöst wird.

Benzoësaure Yttererde, $\dot{Y}\dddot{Bz}$, ist in Wasser unlöslich, und bildet bei doppelter Zersetzung einen käseähnlichen Niederschlag, der beim Verdünnen und Kochen nicht wieder aufgelöst wird. Nach Berlin dagegen entsteht bei Bildung dieses Salzes durch doppelte Zersetzung nicht sogleich ein Niederschlag, sondern es setzt sich erst nach einer Weile als ein weisses Pulver ab; aus sehr verdünnten Lösungen erhält man keinen Niederschlag, wird aber die Flüssigkeit abgedampft, so setzt sich das Salz in runden Körnern ab. Es soll von 89 Th. kalten, und von noch weniger siedenden Wassers aufgelöst werden.

Benzoësaure Zirconerde, $\dddot{Zr}\,\dddot{Bz}^3$, und *benzoësaure Thorerde*, $\dot{Th}\,\dddot{Bz}$, schlagen sich als halb gallertartige Massen nieder, die sich beim Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden nicht wieder auflösen.

Benzoësaures Ceroxydul, $\dot{Ce}\,\dddot{Bz}$, durch doppelte Zersetzung bereitet, schlägt sich nieder, löst sich aber anfänglich wieder auf, und setzt sich erst als eine käseähnliche Masse ab, nachdem mehr vom Fällungsmittel hinzugekommen ist. Behandelt man frisch gefälltes Ceroxydulhydrat in der Wärme mit unreiner Benzoësäure, so bildet sich mit dem Harz der letzteren und mit einem Theil Säure eine braune unlösliche Verbindung. In der Lösung aber ist ein reineres Ceroxydulsalz enthalten, welches sich beim Abdampfen in weissen körnigen Krystallen absetzt.

Benzoësaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\,\dddot{Bz}$, krystallisirt in durchsichtigen, in der Luft unveränderlichen Nadeln, und ist in 20 Th. kalten Wassers löslich. In Alkohol ist es schwerlöslich.

Benzoësaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\,\dddot{Bz}$, krystallisirt in Nadeln, die in der Luft verwittern und gelb werden; ist sowohl in Wasser als in Alkohol löslich.

Benzoesaures Eisenoxyd, $\dddot{F}e\,\dddot{Bz}^3$, bildet gelbe Krystallnadeln, die sowohl von Wasser als von Alkohol gelöst werden, aber in beiden Fällen mit Hinterlassung eines unlöslichen basischen Salzes. Die Säure gibt mit dem Eisenoxyd mehrere basische Salze. Wird zu einer Lösung von Eisenchlorid so viel Alkali gemischt, dass sie gelb wird, so wird durch neutrales benzoësaures Alkali eine röthlich weisse Masse gefällt, die *das erste basische Salz* ist. Es ist sehr voluminös und in der salzhaltigen Flüssigkeit unlöslich; aber beim Auswaschen auf dem Filtrum ändert es die Farbe, wird röther und es geht eine eisenhaltige Flüssigkeit hindurch; diese enthält ein saures Salz, und auf dem Filtrum bleibt ein basischeres zurück. Diese Verwandlung geschieht noch rascher bei Anwendung von warmem Waschwasser. Gleichwohl lässt sich das Salz auswaschen, nämlich zuerst mit einer Lösung von Salmiak in Wasser und dann vom Salmiak mit Alkohol. Von kohlensaurem Ammoniak wird es theilweise mit rother Farbe aufgelöst. Das *zweite basische Salz* entsteht, wenn man die Lösung des Eisenchlorids vorher mit so viel kaustischem Ammoniak versetzt, dass sie tief dunkelroth wird und nach Verlauf einiger Stunden ein Theil Eisenoxyd ungelöst zu Boden liegt. Auch entsteht es, wenn man das Gemenge, woraus sich das erste basische Salz niedergeschlagen hat, eine Zeit lang kocht. Dieses Salz wird nicht beim Auswaschen zersetzt. Es enthält 25 Proc. Eisenoxyd, was die Zusammensetzungsformel $\dddot{F}e^2\,\dddot{Bz}^3 + 12\,\dot{H}$ anzudeuten scheint. Bei der Analyse eisenhaltiger Mineralien wendet man zuweilen benzoësaures Alkali zur Fällung des Eisenoxyds an. Nach dem, was ich oben über die Verbindungen der Benzoësäure mit den eigentlichen Erden angeführt habe, ist es ersichtlich, dass seine Anwendung in allen den Fällen nicht zuverlässig sein könne, wo die Flüssigkeit eine von jenen enthält.

Benzoësaures Nickeloxyd, $\dot{N}i\,\ddot{B}z$, und *benzoësaures Kobaltoxyd*, $\dot{C}o\,\ddot{B}z$, sind beide löslich und können krystallisirt erhalten werden; das erstere ist grün, das letztere roth. Wird ihre Auflösung mit kohlensaurem Oxyd oder Oxydhydrat gekocht, so bilden sich basische Salze.

Benzoësaures Bleioxyd, $\dot{P}b\,\ddot{B}z$, durch doppelte Zersetzung gebildet, schlägt es sich als ein weisses, krystallinisches Pulver nieder. In kochender verdünnter Essigsäure ist es löslich, woraus es sich beim Erkalten in glänzenden Krystallschuppen, nicht unähnlich denen der Säure selbst, absetzt. Es enthält 1 Atom oder 3,79 Proc. Wasser, welches sich beim Erhitzen bis zu + 100° austreiben lässt. *Zweifachbasisches Bleisalz*, $\dot{P}b\,\ddot{B}z + 2\,\dot{P}b = \dot{P}b^3\,\ddot{B}z$, bildet sich durch Fällung einer Lösung von benzoësaurem Kali mit Bleiessig. Es ist ein weisses, unlösliches Pulver, und enthält kein chemisch gebundenes Wasser.

Benzoësaures Zinnoxydul, $\dot{S}n\,\ddot{B}z$, und *benzoësaures Zinnoxyd*, $\ddot{S}n\,\ddot{B}z^2$, sind weisse Niederschläge, und entstehen durch doppelte Zersetzung.

Benzoësaures Wismuthoxyd, $\dot{B}i\,\ddot{B}z$, weisser Niederschlag. Nach Trommsdorff kann es mit überschüssiger Benzoësäure beim Erwärmen aufgelöst werden, worauf es beim Erkalten in Nadeln anschiesst, die sowohl von Wasser als Alkohol mit Hinterlassung von ein wenig Wismuthoxyd aufgelöst werden.

Benzoësaures Uranoxyd, $\ddot{\overline{U}}\,\ddot{B}z^3$, ist eine blassgelbe, in Wasser nicht ganz unlösliche Verbindung.

Benzoësaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\,\ddot{B}z$, ist schwerlöslich und fällt als eine bläuliche Masse nieder, die nach dem Trocknen grün wird. Nach Mitscherlich enthält es kein Wasser. Mit Hülfe von Wärme ist es in verdünnter Essigsäure löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. In Alkohol unlöslich.

Benzoësaures Quecksilberoxydul, $\dot{H}g\,\ddot{B}z$, schlägt sich als eine weisse, käsige, unlösliche Masse nieder, ist zuweilen krystallinisch. Das *Oxydsalz*, $\dot{H}g\,\ddot{B}z$, bildet sich, wenn man das Oxyd mit der Säure und Wasser zusammen erhitzt, wobei sich beide etwas auflösen; herrscht aber das Oxyd vor, so bildet sich, wenn die Säure gesättigt zu werden anfängt,

ein in Wasser und in Alkohol schwer lösliches, weisses Pulver, welches nach Trommsdorff in federähnlichen Krystallen sublimirbar ist.

Benzoësaures Silberoxyd, Ag B̈z, schlägt sich durch doppelte Zersetzung als eine weisse, käsige Masse nieder. Von kochendem Wasser wird es aufgelöst und krystallisirt beim Erkalten in weissen Schuppen. Im Sonnenlicht wird es braun. Es enthält kein Krystallwasser.

Benzoësaures Goldoxyd und *benzoësaures Platinoxyd* sollen beide erhalten werden durch Auflösung der mit Kali gefällten Oxyde in einem siedenden Gemische der Säure mit Wasser. Beide bilden gelbe, in der Luft unveränderliche Krystalle, die in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind. Wahrscheinlich sind sie Doppelsalze. Benzoësaures Kali bewirkt in Auflösungen von Gold oder Platin keinen Niederschlag.

Benzoësaures Palladiumoxydul, Ṗd B̈z, ist ein weisser Niederschlag, der sich in vielem Wasser auflöst. — *Chromoxydulsalze* werden nicht von benzoësaurem Kali gefällt.

Die Benzoësäure wird als inneres Heilmittel angewendet. Sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, als hinsichtlich der Art, wie sie bei höherer Temperatur zersetzt wird und wie sie sich aus dem Bittermandelöl durch dessen Oxydation an der Luft bildet, bietet sie verschiedene, ganz eigenthümliche Verhältnisse dar, welche bei der gegenwärtigen Stellung der Wissenschaft von so grossem theoretischem Interesse sind, dass ich sie im Zusammenhang mit der Beschreibung der Säure hier abhandeln zu müssen glaube, ungeachtet sie bei einem strenger befolgten System der Aufstellung zu anderen Theilen der organischen Chemie zu rechnen sein dürften. Diese Verhältnisse begreifen die Geschichte von der Benzoëschwefelsäure, vom Benzin und vom Benzoyl, die ich nun nach einander abhandeln werde.

I. Benzoë-Schwefelsäure. (*Acidum benzo-sulphuricum.*) Wiewohl die Benzoësäure aus ihrer Auflösung in wasserhaltiger Schwefelsäure durch Wasser wieder daraus gefällt wird, so zeigt sich doch ein ganz anderes Verhalten, wenn die Benzoësäure mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung gebracht wird. Dabei vereinigen sich beide che-

misch auf eine solche Weise, dass sie von Wasser nicht mehr getrennt werden können, und nun in dieser Verbindung eine ganz neue Säure ausmachen.

Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass verschiedene der stärkeren unorganischen Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, unter gewissen Umständen mit organischen Stoffen sich in der Art vereinigen können, dass diese nachher bei der Sättigung der Säuren mit Basen nicht ausgeschieden werden, sondern als Bestandtheil mit in die Zusammensetzung des neugebildeten Salzes eingehen. Dabei ist es sehr oft der Fall, dass in der neuen Verbindung die unorganische Säure nur die Hälfte ihrer ursprünglichen Sättigungscapacität hat, so dass ihr neutrales Salz mit einer unorganischen Basis als ein Doppelsalz betrachtet werden kann, worin der organische Körper die andere Base wäre und die zweite Hälfte der Säure sättigte. Die Säure selbst wäre dann als ein saures Salz zu betrachten, in welchem der organische Körper die Rolle einer Basis spielte, gerade so wie z. B. saures weinsaures Kali oder eisenhaltige Blausäure die Rolle eigner Säuren spielen. Inzwischen ist eine solche Vergleichung hier nicht ganz richtig, weil es bisweilen der Fall ist, dass die Säure ihre Sättigungscapacität unverändert behält, ohne dass dabei der organische Körper von einer unorganischen Basis ausgeschieden wird. Die Beispiele von Säuren, deren Sättigungscapacität zur Hälfte reducirt ist, sind am allgemeinsten, das am längsten bekannte ist die Weinschwefelsäure, die aus Aether und Schwefelsäure besteht; ein Beispiel, wo sie unverändert geblieben, ist die Indigschwefelsäure, so wie die Weinphosphorsäure, die aus Aether und Phosphorsäure besteht, wobei es bemerkenswerth ist, dass der Aether mit der Schwefelsäure die Sättigungscapacität reducirt, nicht aber mit der Phosphorsäure. Diese Verhältnisse scheinen also nicht auf einem bestimmten Sättigungsvermögen des organischen Körpers, sondern auf der relativen Lage der Atome in der zusammengesetzten Säure zu beruhen. Von der Schwefelsäure kennen wir schon viele solcher Säuren, unter denen die mit Indigo und mit Benzoësäure gebildeten die einzigen sind, bei denen die Sättigungscapacität nicht auf die Hälfte reducirt ist. Von der Phosphorsäure kennen wir nur die eben erwähnte, von der Salpetersäure

dagegen sind wieder mehrere Verbindungen bekannt. Ich werde sie späterhin jede an ihrer Stelle beschreiben und nenne sie hier nur in der Absicht, um einen allgemeinen Ueberblick über die neue Klasse von Körpern zu geben, von denen ich jetzt das erste Beispiel zu beschreiben habe. Es ist schwierig, diesen zusammengesetzten Säuren passende Namen zu geben. Man pflegte bisher dem Namen der unorganischen Säure so viel von dem Namen des organischen Körpers anzufügen, als thunlich war, ohne den Namen schleppend zu machen, wie die Namen der ebengenannten Säuren zeigen.

Der Umstand, dass die Sättigungscapacität der Säure auf die Hälfte reducirt ist, veranlasste anfänglich die Vermuthung, dass diese mit der Schwefelsäure gebildeten zusammengesetzten Säuren nicht 2 Atome Schwefelsäure, sondern 1 Atom Unterschwefelsäure in jedem Atom der zusammengesetzten Säure enthielten; dies scheint aber später dadurch widerlegt worden zu sein, dass man von der mit Wasser verdünnten Weinschwefelsäure Alkohol abdestilliren kann, und in der Flüssigkeit in der Retorte frei gewordene Schwefelsäure zurückbehält. Die Weinschwefelsäure war unter diesen Säuren die erste, die entdeckt wurde. Die Entdeckung wurde von Dabit gemacht, aber von Sertürner weiter ausgeführt und ist nachher durch die vereinten Untersuchungen mehrerer Chemiker zu dem Grad genauer Kenntniss gebracht worden, die wir jetzt davon haben.

Die Benzoëschwefelsäure ist ganz neuerlich von Mitscherlich entdeckt worden. Um sie darzustellen, vermischt man Benzoësäure mit ihrem halben Gewicht wasserfreier Schwefelsäure, in der Art, dass man erstere nach und nach in kleinen Antheilen zusetzt, wobei sie unter Wärme-Entwickelung aufgelöst wird; nachdem man die Masse hat erkalten lassen, setzt man mehr Benzoësäure hinzu, so dass zuletzt mehr hinzugekommen ist, als die Schwefelsäure aufnimmt. Es bildet sich eine dicke, durchsichtige Masse, aus welcher Wasser die überschüssig zugesetzte Benzoësäure ausscheidet. Bei dieser Vereinigung verbinden sich 2 Atome wasserfreier Schwefelsäure mit 1 Atom wasserhaltiger Benzoësäure in der Art, dass das eine Schwefelsäure-Atom das Wasser, und das andere die Benzoësäure aufnimmt, die dann in solcher Verbindung bleiben, dass wenn bei der Sättigung

der Säure mit einer Basis das Wasser ausgeschieden wird, die neue Basis sich mit der Schwefelsäure und der Benzoësäure verbindet. Die zusammengesetzte Säure kann durch die Formel $\dot{H}\,\dddot{S} + \bar{B}z\,\dddot{S}$ ausgedrückt werden. In 100 Th. besteht sie aus:

Schwefelsäure	39,34	Atome	2
Benzoësäure	56,26	—	1
Wasser	4,40	—	1

Wird die mit Wasser vermischte Säure mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, so erhält man ein in Wasser lösliches neutrales Salz, während sich von der wasserhaltigen Schwefelsäure, von der man die wasserfreie Schwefelsäure nicht ganz befreit erhalten kann, auch viel schwefelsaure Baryterde bildet; nach dem Filtriren concentrirt man die Flüssigkeit durch Abdampfen in der Wärme, und vermischt sie dann noch warm mit so viel Salzsäure, dass die Hälfte der aufgelösten Baryterde gut damit gesättigt wird, worauf die Flüssigkeit bei dem Erkalten ein in Wasser ziemlich schwer lösliches, saures Barytsalz in Krystallen absetzt, das durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen ist. Durch möglichst genaue Ausfällung einer Lösung dieses so gereinigten Barytsalzes mit Schwefelsäure, Filtriren und Abdampfen erhält man die Benzoëschwefelsäure. Man dunstet sie bis zu einer solchen Concentration ab, dass sie, ohne zu sieden, $+150^{\circ}$ Temperatur verträgt; beim Erkalten erstarrt sie alsdann zu einer krystallinischen Masse, die aus feuchter Luft allmälig Wasser anzieht und flüssig wird, dasselbe aber in trockener Luft wieder verliert, und zu einer festen, krystallinischen Masse eintrocknet. Sie lässt sich über $+150^{\circ}$ erhitzen, ohne zersetzt zu werden; aber der Wärmegrad, wobei die Zersetzung beginnt, ist nicht durch Versuche ermittelt. Diese Säure lässt sich mit concentrirter Salpetersäure kochen, ohne zersetzt zu werden. In ihren Verwandschaftsgraden übertrifft sie die meisten Pflanzensäuren, und aus Lösungen von Chlorbarium und von salpetersaurer Baryterde scheidet sie saure benzoëschwefelsaure Baryterde ab.

Diese Säure bildet eigenthümliche, sowohl neutrale als saure Salze, und zwar mit allen Basen. Die Zusammensetzung ihrer Salze ist so, dass in den neutralen die Sättigungscapacität der Schwefelsäure unverändert, in den sauren

dagegen 1 Atom Basis mit 2 Atom Schwefelsäure verbunden ist, ganz so wie wenn keine Benzoësäure mit vorhanden wäre. Die Zusammensetzung der neutralen Salze kann durch $\dot{R}^2 \ddot{Bz} \dddot{S}^2$, und die der sauren durch $\dot{R} \ddot{Bz} \dddot{S}^2$ ausgedrückt werden, wobei $\dot{R}$ 1 Atom der unorganischen Base ausdrückt. Die benzoëschwefelsauren Salze vertragen eine Temperatur von mehr als +200°, ohne zersetzt zu werden, und können nicht durch Kochen mit Baryterdehydrat so zersetzt werden, dass die Benzoësäure daraus abgeschieden wird.

Benzoëschwefelsaures Kali, $\dot{K}^2 \ddot{Bz} \dddot{S}^2$, schiesst beim freiwilligen Verdunsten in trockner Luft in schönen Krystallen an, die in feuchter Luft zerfliessen. Das saure Salz, $\dot{K} \ddot{Bz} \dddot{S}^2$, bildet leicht sehr regelmässige Krystalle, die in trockener Luft verwittern. Die *Natronsalze* krystallisiren beide. Das *neutrale Barytsalz* krystallisirt weniger regelmässig und ist in Wasser sehr leicht löslich; es enthält Krystallwasser, das es bei +100° verliert. Das *saure Barytsalz* krystallisirt leicht, braucht 20 Th. Wassers zur Auflösung, und enthält 9,6 Proc. oder 3 Atome Krystallwasser. Die beiden Barytsalze können zur Darstellung anderer neutraler oder saurer benzoëschwefelsaurer Salze dienen, auf die Weise, dass man ihre Auflösung in Wasser mit einem schwefelsauren Salz, dessen Basis man mit der Benzoëschwefelsäure verbinden will, gerade ausfällt. Im Uebrigen sind diese Salze noch nicht untersucht. Mitscherlich gibt nur an, dass die sauren benzoëschwefelsauren Salze von Talkerde, Eisenoxydul, Kobaltoxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd regelmässige Krystalle bilden.

II. Benzin. Wenn man die Benzoësäure mit doppelt so viel von einem Hydrat einer alkalischen Basis, als die Säure sättigen kann, oder noch darüber, innig vermischt und in einer Retorte der trocknen Destillation unterwirft, so bleibt die Base mit Kohlensäure verbunden zurück und in die Vorlage geht Wasser und ein klarer ölartiger Körper über, ohne dass sich hierbei zugleich eine Spur von anderen oder sogenannten brenzlichen Materien zeigt. Die Benzoësäure wird hierbei gerade auf in Kohlensäure und jenen ölartigen Körper zerlegt. Mitscherlich, dem man diese Entdeckung verdankt, vermischt 1 Th. sublimirte Benzoësäure mit 3 Th. Kalkhydrat,

füllt das Gemenge in eine Retorte und destillirt in eine verschlossene, aber künstlich abgekühlte Vorlage. Es entwickelt sich kein Gas. Von 1 Atomgewicht Benzoësäure entstehen 2 Atomgewichte kohlensaurer Kalk, der bei Anwendung einer völlig reinen Säure ganz ungefärbt ist.

Der ölartige Körper hat den Namen Benzin erhalten, mit Rücksicht auf eine, weiter unten anzuführende, theoretische Ansicht von der Zusammensetzung der Benzoësäure. Es hat folgende Eigenschaften: Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von einem eignen, angenehmen, ätherartigen Geruch. Sein spec. Gewicht ist 0,85° bei + 15° und sein Siedepunkt + 86°. Bei 0° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, die wieder bei + 7° schmilzt. Von Wasser wird es wenig aufgelöst, welches indessen seinen Geruch annimmt; von Alkohol und Aether dagegen wird es leicht gelöst. Concentrirte wasserhaltige Säuren wirken nicht darauf. Es kann mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und unverändert davon abdestillirt werden. Kalium erhält sich darin metallisch. Es besteht nach Mitscherlich's Analyse aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	92,62	—	1	—	92,46
Wasserstoff	7,76	—	1	—	7,54

Es besteht also, wenn auch nicht aus 1 Atom von jedem Element, doch aus einer gleichen Anzahl Atome. Sein spec. Gewicht in Gasform ist 2,77, dem zufolge in einem Volumen seines Gases 3 Volumen Wasserstoffgas und 3 Volumen Kohlenstoffgas enthalten sind, in der Voraussetzung, dass das Kohlensäuregas sein halbes Volumen Kohlenstoffgas enthält. Das hiernach berechnete Atomgewicht ist 2,7378. Aus seinem weiter unten anzugebenden Verbindungsverhältniss zur Schwefelsäure hat man Grund, darin 12 At. Kohlenstoff und 12 At. Wasserstoff anzunehmen, das heisst anzunehmen, dass das Atom der wasserhaltigen Benzoësäure bei der erwähnten Zersetzung in 2 Atome Kohlensäure und 1 Atom Benzin zerlegt werde, dessen Atomgewicht hiernach 992,127 ist. Zur Erläuterung diene folgende Aufstellung:

1 At. Benzin	=	12 C + 12 H	
2 At. Kohlensäure	=	2 C	+ 4 O
1 At. wasserhalt. Benzoësäure	=	14 C + 12 H	+ 4 O

Erinnern wir uns, dass das spec. Gewicht der wasserhaltigen Benzoësäure in Gasform 4,27 ist, und dass man durch Addition von 1 Volumen Benzingas, welches 2,738 wiegt, und 1 Vol. Kohlensäuregas, welches 1,524 wiegt, 4,262 erhält, so ist es einleuchtend, dass das Gas der wasserhaltigen Benzoësäure als eine Zusammensetzung von gleichen Volumen Benzingas und Kohlensäuregas, die sich von 2 Volumen zu einem zusammengezogen haben, betrachtet werden könne.

Benzin mit Schwefelsäure. Wiewohl das Benzin nicht von wasserhaltiger Schwefelsäure verändert wird, so verhält es sich doch anders, wenn es mit wasserfreier Schwefelsäure in Berührung kommt. Mit dieser vereinigt es sich, ohne dass man an der Säure Zeichen einer dadurch erlittenen Veränderung bemerkt, und wenn genug Benzin hinzugefügt worden ist, bildet das Ganze eine zähe Flüssigkeit, deren eigentliche Natur noch nicht bestimmt ist, aus der man aber durch Zusatz von Wasser 3 verschiedene Verbindungen abscheiden kann.

a. *Sulfobenzid.* Die dicke Flüssigkeit löst sich vollständig in einer sehr geringen Menge Wassers auf; wird aber hernach diese klare Lösung mit mehr Wasser verdünnt, so scheidet sich daraus eine krystallinische Substanz, zu 5 oder 6 Procent vom Gewicht des angewandten Benzins, aus. Diese ist in Wasser wenig löslich und es lässt sich daher die freie Säure aus demselben auswaschen; löst man sie hernach in Aether auf, so erhält man sie beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen. Diesen Körper hat Mitscherlich Sulfobenzid genannt.

Es besitzt folgende Eigenschaften: Es ist farblos und geruchlos. Es schmilzt bei +100°, und geräth bei einer Temperatur, die zwischen den Siedepunkten des Schwefels und des Quecksilbers liegt, in's Sieden, wobei es sich unverändert sublimirt. Mit Alkalien verbindet es sich nicht. Von concentrirten Säuren wird es aufgelöst, von Wasser aber wieder daraus gefällt. Es ist nicht sehr brennbar, und lässt sich von chlorsaurem oder salpetersaurem Kali unverändert abdestilliren; wird es aber auf die in vollem Fluss befindlichen und Sauerstoffgas entwickelnden Salze geworfen, so entsteht eine detonirende Verbrennung. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur wird es nicht von Chlor oder Brom verändert, wird es

aber in ihren Gasen erhitzt, so entsteht eine Zersetzung und Bildung neuer Verbindungen. Dieser Körper besteht, nach Mitscherlich's Analyse aus:

	Proc.		At.
Kohlenstoff	66,42	—	12
Wasserstoff	4,52	—	10
Schwefel	14,57	—	1
Sauerstoff	14,49	—	2

Diese Zusammensetzung kann durch $C^{12} H^{10} + SO^{2}$ vorgestellt werden, in welchem Falle es eine Verbindung von 1 Atom schwefliger Säure mit 1 Atom eines Kohlenwasserstoffs wäre, der aus $12 C + 10 H$ besteht, und dadurch entstanden ist, dass bei der Vereinigung mit der Schwefelsäure 2 Atome Wasserstoff aus dem Benzin sich mit 1 At. Sauerstoff aus der Säure zu Wasser verbunden haben, welches aus der neuen Verbindung ausgeschieden worden ist und sich mit einem anderen Theil Säure zu wasserhaltiger Schwefelsäure verbunden hat. Indessen hat diese neue Verbindung keineswegs Eigenschaften einer Säure, sondern statt dessen eher Neigung, sich in der Eigenschaft einer Basis mit anderen Säuren zu verbinden. Der darin enthaltene Kohlenwasserstoff konnte zwar noch nicht für sich dargestellt werden, wir werden aber weiter unten sehen, dass die schweflige Säure in dieser Verbindung sowohl durch Stickoxyd als durch Stickstoff ersetzt werden kann. Man hat also Ursache, diesem Kohlenwasserstoff eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen. Wir werden ihn daher *Benzid* nennen.

b. *Benzidschwefelsäure*. Wenn die wässrige Lösung, woraus sich das Sulfobenzid niedergeschlagen hat, mit kohlensaurer Baryterde gesättigt wird, so bildet sich, ausser vielem unlöslichen schwefelsaurem Baryt, ein in Wasser lösliches Barytsalz. Wird die Lösung dieses letzteren gerade auf mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt, so bekommt man in der Auflösung, unter Fällung von schwefelsaurem Baryt, zwei Kupfersalze, von denen das eine nach einer gewissen Concentration der Flüssigkeit krystallisirt zu erhalten ist, und das andere sich nachher bei weiterer Verdunstung der Lösung pulverförmig abscheidet. Diese beiden Salze sind ebenfalls von Mitscherlich entdeckt worden, welcher die Säure in dem krystallisirenden Salz *Benzin-Schwefelsäure* genannt

hat. Ich werde weiter unten den Grund angeben, warum ich mir erlaubt habe, in diesem Namen einen Buchstaben zu ändern.

Die beste Art, benzidschwefelsaures Kupferoxyd zu erhalten, ist indessen nicht die eben angegebene, sondern Mitscherlich gibt dazu folgende an: Zu rauchender Schwefelsäure, nämlich der Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure in wasserhaltiger, mischt man so lange Benzin, als es sich noch auflöst, indem man das Gemische abkühlt, so dass es sich bei der stattfindenden Vereinigung nicht zu sehr erhitzt. Nachdem die Säure mit Benzin gesättigt ist, tropft man sie in vieles Wasser, wobei sich etwa 1 bis 2 Procent vom Gewicht des Benzins an Sulfobenzid in Krystallen abscheidet. Die saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, dann genau mit schwefelsaurem Kupferoxyd ausgefällt, filtrirt und zur Krystallisation des benzinschwefelsauren Kupferoxyds abgedampft. Man kann selbst die Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen freiwillig verdunsten und eintrocknen lassen. Wird dieses Kupfersalz alsdann in Wasser aufgelöst und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so bekommt man die Säure in der Flüssigkeit aufgelöst, woraus sich erstere beim Verdunsten bis zur Syrupsconsistenz in Krystallen absetzt. Diese Säure verträgt nicht ohne Zersetzung eine höhere Temperatur, ihre Salze aber halten $+200^{0}$ aus, ohne dass ihre Auflösung hernach Bariumsalze trübt, d. h. ohne dass die Schwefelsäure vom Benzid frei wird. — Nach Mitscherlich's Analyse enthält das nun erwähnte Kupfersalz 1 Atom Kupferoxyd in Verbindung mit 12 At. Kohlenstoff, 10 At. Wasserstoff, 2 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff, was auf 100 Theile ausmacht:

	At.		Procent.
Kohlenstoff	12	—	48,739
Wasserstoff	10	—	3,315
Schwefel	2	—	21,378
Sauerstoff	5	—	26,568

Das Atomgewicht ist 1881,978 und die Sättigungscapacität 5,314 oder 1/5 des Sauerstoffgehalts. Diese Zusammensetzung stimmt mit der Formel $C^{12}H^{10} + S^{2}O^{5}$, oder mit 1 Atom Benzid und 1 At. Unterschwefelsäure überein. Inzwischen kann sie auch durch $(C^{12}H^{10}SO^{2}) + SO^{3}$ oder 1 At.

Sulfobenzid und 1 At. Schwefelsäure vorgestellt werden. Diese letztere Zusammensetzungsweise gewinnt darin eine Stütze, dass man durch Auflösen von Sulfobenzid in warmer concentrirter Schwefelsäure Benzidschwefelsäure hervorbringen kann, die nun aus 1 At. Sulfobenzid und 1 At. wasserhaltiger Schwefelsäure besteht, deren Wasser dann durch andere Basen ausgetauscht werden kann. Es kann übrigens vollkommen gleichgültig sein, welcher von diesen Zusammensetzungsarten man den Vorzug gibt. Bei beiden findet man, dass eine Verbindung von $C^{12}H^{10}$ sich mit dem unorganischen Körper verbunden hat; diese ist es, welche ich Benzid genannt habe, und dies hat mich veranlasst, den Namen in Benzidschwefelsäure umzuändern. Der streng richtige Namen würde offenbar Benzid-Unterschwefelsäure oder Sulfobenzidschwefelsäure sein.

In Betreff der Salze dieser Säure ist nur so viel bekannt, dass sie mit Kali, Natron, Ammoniak, Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd und Silberoxyd krystallisirende Verbindungen bildet.

c. *Die Säure in dem pulverförmigen Kupfersalz* macht den dritten der Körper aus, welche aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzin entstehen. Aber bis jetzt ist weder ihre Zusammensetzung, noch ihr Verbindungsverhalten untersucht.

Benzin mit salpetriger Säure. Wiewohl das Benzin selbst nicht die concentrirteste Salpetersäure zersetzt, so zeigt es doch zur rothen rauchenden Säure ein ganz anderes Verhalten. Mit dieser entsteht eine sehr heftige Einwirkung und das Gemisch erhitzt sich. Um die Einwirkung einzuleiten, muss die Säure erst gelinde erwärmt und das Benzin dann allmälig in kleinen Antheilen hinzugemischt werden. Die hierbei entstehende neue Verbindung löst sich in der warmen Salpetersäure auf, setzt sich aber beim Erkalten derselben in Gestalt eines Oeles ab, welches auf der Oberfläche schwimmt, so lange die Säure concentrirt ist. Beim Verdünnen der Säure mit Wasser scheidet sich noch mehr ab, und der ölartige Körper sinkt dann zu Boden. Man schüttelt ihn mit Wasser und destillirt ihn alsdann, wodurch er rein erhalten wird. Diesen Körper nennt Mitscherlich:

Nitrobenzid. Es hat folgende Eigenschaften: Es ist eine gelbe Flüssigkeit von einem intensiv süssen Geschmack und einem eignen Geruch, der zwischen dem des Zimmtöls und dem des Bittermandelöls in der Mitte liegt. Sein spec. Gewicht ist 1,209 bei + 15°. Das spec. Gewicht seines Gases ist 4,35 bis 4,40; sein Siedepunkt 213°. Bei seiner Verflüchtigung im Sieden wird es nicht zersetzt. Bei + 3° fängt es an, in Nadeln zu krystallisiren. In Wasser ist es fast ganz unlöslich, aber mit Alkohol und Aether lässt es sich in allen Verhältnissen vermischen. Von concentrirten Säuren wird es, besonders beim gelinden Erwärmen, aufgelöst, durch Wasser aber wieder gefällt. Es kann durch Destillation von Salpetersäure und von einer etwas verdünnten Schwefelsäure geschieden werden. Ganz concentrirte Schwefelsäure färbt sich dunkel damit und entwickelt schweflige Säure. Chlor und Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf; eben so wenig die Hydrate von Kali und Kalkerde, von denen es sich abdestilliren lässt. Kalium bewirkt beim gelinden Erwärmen darin eine Explosion.

Nach Mitscherlich's Analyse hat es folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	58,53	—	12	—	58,93
Wasserstoff	4,08	—	10	—	4,01
Stickstoff	11,20	—	2	—	11,37
Sauerstoff	25,99	—	4	—	25,69.

Sein Atomgewicht ist 1556,684. Vergleicht man diese Zusammensetzung mit dem specifischen Gewicht desselben in Gasform, so findet man, dass das Gas sein gleiches Volumen Sauerstoffgas, sein halbes Volumen Stickgas, 2½ Volumen Wasserstoffgas und 3 Volumen Kohlenstoffgas enthält, welche sich zu einem Volumen verdichtet haben, wonach das berechnete specifische Gewicht zu 4,294 ausfällt. Die Verbindung kann übrigens zusammengesetzt betrachtet werden aus 1 Atom Benzid und 1 Atom derjenigen Verbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff, welche mehrere Chemiker zwischen Salpetersäure und salpetriger Säure annehmen, $= C^{12}H^{10} + \ddot{N}$. Hierbei ist jedoch das indifferente Verhalten desselben zu Alkalien schwer zu begreifen. Würde man auf seinen ätherartigen Geruch und Geschmack

einiges Gewicht legen wollen, so könnte man sich die Zusammensetzung desselben dem Salpeteräther, welchen ich weiter unten beschreiben werde, analog vorstellen, worin 1 Atom Aether, welcher das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals ist, und dessen Zusammensetzung mit $C^4H^{10}O$ ausgedrückt werden kann, mit 1 Atom salpetriger Säure verbunden ist. Nach einer solchen Betrachtungsweise könnte die Zusammensetzung des Nitrobenzids durch $C^{12}H^{10}O + N^2O^3$ vorgestellt werden, gleich wie die des erwähnten Salpeteräthers durch $C^4H^{10}O + N^2O^3$ vorgestellt wird, so dass diese beiden Körper blos durch 8 Atome Kohlenstoff verschieden wären, welche das Nitrobenzid im ersten Gliede mehr enthält als der Salpeteräther. Dieses Verhältniss dürfte vielleicht später einmal zu einer richtigeren Kenntniss über die Natur dieses Körpers führen.

Stickstoffbenzid. Wird das Nitrobenzid in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt, und das Gemisch gelinde erwärmt, so entsteht eine heftige wechselseitige Einwirkung, bei welcher ein Kalisalz gebildet wird, welches nicht Salpetersäure enthält, dessen Säure aber noch nicht der Gegenstand einer Untersuchung gewesen ist. Ueberschuss von Kalihydrat übt auf das Neugebildete keine Wirkung aus. Die Lösung, welche man auf diese Weise erhält, ist roth. Destillirt man dieselbe, so geht zuerst Alkohol über und gegen das Ende kömmt ein rother Körper, welcher für sich in einer zweiten Vorlage aufgefangen wird und welcher zu grossen Krystallen erstarrt, die man auf Löschpapier legt, um sie von gleichzeitig übergegangener Flüssigkeit zu befreien; man löst sie jetzt in Aether und lässt die Lösung freiwillig verdunsten, wobei der rothe Körper wieder auskrystallisirt. Dieser ist nun Stickstoffbenzid. Es ist unlöslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser färbt sich davon gelb, trübt sich aber wieder beim Erkalten; von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst, und schiesst aus diesen Lösungen durch Verdunstung in rothen Krystallen an. Es schmilzt bei + 65°, kocht bei + 193°, und destillirt unverändert über. Das Gas desselben wird beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zersetzt. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es aufgelöst, aber beim Verdünnen wieder ausgefällt. Wird die Lösung

desselben in Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich schwefelige Säure und Kohle wird ausgeschieden.

Mitscherlich fand diesen Körper zusammengesetzt aus:

	Procent.		Atome.
Kohlenstoff	79,30	—	12
Wasserstoff	5,30	—	10
Stickstoff	15,40	—	2.

Sein Atom wiegt 1156,678. Wir sehen also hier wieder denselben Körper $C^{12}H^{10}$ oder Benzid mit 2 At. Stickstoff verbunden, gleich wie wir ihn im Vorhergehenden auf mehrfache Weise mit den Oxyden des Schwefels und des Stickstoffs verbunden sahen. Die Substitution oxydirter Körper durch einfache, wie z. B. hier durch Stickstoff, ist nicht ein gewöhnliches Verhältniss. Legen wir dabei die beim Nitrobenzid angeführte Zusammensetzung zum Grunde, zufolge welcher das Benzid ein Oxyd hat $= C^{12}H^{10}O$, so findet man in dem Stickstoffbenzid dieses Atom Sauerstoff gegen ein Doppelatom Stickstoff, welches immer ein Aequivalent für 1 Atom Sauerstoff ist, vertauscht. Alsdann würde das Nitrobenzid salpetrigsaures Benzidoxyd, das Sulfobenzid unterschwefligsaures Benzidoxyd sein, und diese Körper zur Klasse der Aetherarten gehören. Die Benzidschwefelsäure würde eine Säure sein, die aus 1 At. Schwefelsäure und 1 At. des festen Aethers, welchen wir Sulfobenzid nennen, zusammengesetzt wäre. Inzwischen muss ich hinzufügen, dass alles dieses nichts Anderes, als Verstellungsarten, sind, wie die beim ersten Blick ungewöhnlich erscheinende Natur dieser Körper Uebereinstimmung und Analogie finden werde mit Körpern, welche wir bereits zu kennen glauben. Ich werde weiter unten bei der Darstellung der Ideen über die Zusammensetzung der Benzoësäure die Ansichten anführen, nach welchen Mitscherlich die Zusammensetzung dieser Körper betrachtet, welche jedoch nicht mit den nun angeführten im Widerspruch stehen.

Benzin mit Salzbildern. Wird das Benzin einer Atmosphäre von Chlorgas ausgesetzt, so entsteht, wenn Sonnenlicht darauf trifft, unter ihnen eine Vereinigung, es zeigt sich ein weisser Rauch, und die Flüssigkeit erhitzt sich. Nach einiger Zeit schiessen daraus Krystalle an, welche *Chlorbenzin* sind. Dieses ist im Ueberschuss von Benzin in der Wärme löslich, aber dieser ganze Ueberschuss von

Benzin kann in Chlorbenzin verwandelt werden, wenn Chlorgas in hinreichender Menge vorhanden ist. Das Chlorbenzin hat folgende Eigenschaften: Es ist farblos, krystallisirt, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders in Aether, woraus es in bestimmbarer Krystallgestalt auskrystallisirt. Es schmilzt bei + 132° und erstarrt bei + 125°, wobei die Temperatur wieder auf + 132° steigt. Bei + 288° destillirt es, erleidet aber dabei eine theilweise Zersetzung, worüber weiter unten ein Mehreres. Das Chlorbenzin besteht, sowohl nach Mitscherlich's wie nach Peligot's Analyse, aus 25,16 Procent Kohlenstoff, 2,06 pCt. Wasserstoff und 72,78 pCt. Chlor, relative Gewichte, welche einer gleichen Anzahl einfacher Atome der Elemente entsprechen. Es besteht als wahrscheinlich nicht mehr aus Benzin und Chlor, sondern aus Chlor mit einem Kohlenwasserstoff, welcher eine geringere Atomen-Anzahl von Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Da das Doppelatom des Chlors gewöhnlich sein Aequivalent von den einfachen Atomen von Kohlenstoff oder Sauerstoff ist, so dürfte die Formel für diese Zusammensetzung $C^2H^2 + Cl$ sein.

Wird die vorhergehende Verbindung für sich in einem so hohen Destillir-Kolben destillirt, dass sie öfters wieder zurückfliessen muss, so wird sie grösstentheils zersetzt, und unter Entwickelung von Salzsäure wird eine neue Chlorverbindung gebildet. Die letztere wird jedoch am leichtesten erhalten, wenn die vorhergehende Verbindung mit einem Ueberschuss von Baryt- oder Kalkerdehydrat wohl durchmischt und destillirt wird. Dabei geht eine ölartige Flüssigkeit über, welche Mitscherlich *Chlorbenzid* nennt. Dieses ist farblos, hat ein specifisches Gewicht von 1,457 bei + 7°, kocht bei + 210°, das Gas desselben hat ein spec. Gew. = 6,37. Es wird von Wasser nicht aufgelöst, aber leicht von Alkohol, Aether, Benzin etc. Es wird in seiner Mischung nicht durch Chlor, Brom, Säuren oder Alkalien verändert. Wird Chlorbenzin mit Kalkerde erhitzt, so vereinigt sich die Hälfte des Wasserstoffs desselben mit dem Sauerstoff der Kalkerde zu Wasser, und das Calcium verbindet sich mit der Hälfte seines Chlors zu Chlorcalcium, welches in der Retorte zurückbleibt; es bleibt mithin eine Verbindung übrig, welche mit $C^2H + Cl$, oder $C^4H^2 + Cl$ ausgedrückt werden kann. Durch Berechnung des specifischen Gewichts des Gases

findet man, dass es 3 Volumen Kohlenstoffgas, 1½ Volumen Wasserstoffgas und 1½ Volumen Chlorgas enthält, die sich zu 1 Volumen verdichtet haben. Nach Procenten enthält es 39,91 Kohlenstoff, 1,62 Wasserstoff und 58,47 Chlor. Wir haben allen Anlass, zu vermuthen, dass ein Antheil dieser Verbindung zugleich mit Chlorbenzin gebildet werde, und die Ursache der Salzsäure-Dämpfe ist, welche dabei sich zeigen, und deren Erscheinen nicht aus der Zusammensetzung des Chlorbenzins erklärt werden kann.

Mit Brom gibt das Benzin eine völlig entsprechende Verbindung. Brom und Benzin mischen sich leicht, aber ohne den unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts geschieht nicht die Umsetzung der Atome des Benzins, welche, wenn es mit Brom eine Verbindung eingehen soll, erfordert wird. Aber mit Beihülfe desselben erhält man eine feste Verbindung, von welcher die in Ueberschuss zugesetzten Bestandtheile getrennt werden können. Brombenzin $= C^2 H^2 + \overline{Br}$ ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, obgleich weniger als Chlorbenzin. Bei der Sublimation oder Umdestillirung in Vermischung mit Kalkerde wird es in $C^2 H + Br$ verwandelt, welches ein ölartiger Körper von sehr intensivem Geruch ist.

Da diese Körper allem Anscheine nach kein Benzid, und kein Benzin enthalten, so sind auch offenbar die hiervon abgeleiteten Namen nicht ganz consequent anwendbar. Indessen da man hierüber noch nichts mit Gewissheit weiss, so habe ich die nun einmal eingeführten Namen mit andern nicht vertauschen wollen.

Benzon. (*Kohlenoxyd-Benzid.*) Wenn benzoësaurer Kalk ohne Ueberschuss von Kalk, aber mit 1 Atom Krystallwasser, $\dot{Ca}\ddot{Bz} + \dot{\overline{H}}$, der trocknen Destillation unterworfen wird, so erhält man andere Producte, als wenn die Kalkerde in doppelter Menge angewandt wird. Dieses Verhältniss ist von Peligot näher untersucht worden, welcher fand, dass bei $+ 300°$ ein braunes, ölartiges Liquidum übergeht, und kohlensaurer Kalk in der Retorte zurückbleibt. Das Destillat enthält eine Portion Benzin, welches davon abdestillirt werden kann, wobei der Siedepunkt allmälig bis zu $+ 250°$ steigt.

Man wechselt jetzt die Vorlage, und sammelt auf, was von da an übergeht. Es enthält eine krystallinische Substanz, Naphthalin genannt, aufgelöst, welche sich daraus absetzt, wenn man es anhaltend einer Temperatur von — 20° aussetzt. Man nimmt dann das flüssige Oel, welches als rein angesehen werden kann, ab. Peligot hat demselben den Namen *Benzon* gegeben. Es ist ein farbloses (gewöhnlich sich etwas ins Gelbe ziehendes), schwerflüssiges Oel von einem nicht unangenehmen aber etwas brenzlichen Geruch. Durch Destillation wird es nicht verändert. Durch Schwefelsäure, aber nicht durch Salpetersäure wird es zersetzt, vereinigt sich nicht mit Kalihydrat, absorbirt Chlor, unter Bildung von Salzsäuregas und einer krystallinischen Verbindung. Peligot fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	87,1	—	13	—	86,5
Wasserstoff	5,6	—	10	—	5,4
Sauerstoff	7,3	—	1	—	8,1.

Den Unterschied zwischen dem gefundenen und dem berechneten Resultat leitet er von der Unmöglichkeit her, das Benzon vollkommen von Naphthalin zu befreien. Dieser Körper ist also $C^{13}H^{10}O$. Mit einem Atom Kohlenstoff weniger würde es Benzidoxyd, und mit einem mehr der erste Oxydationsgrad des Benzoësäure-Radicals sein. Es kann aus 1 At. Benzid und 1 At. Kohlenoxyd zusammengesetzt betrachtet werden, $C^{12}H^{10} + \dot{C}$. Mitscherlich nennt es *Carbo-Benzid.* Die Zusammensetzung desselben ist wirklich so, dass wenn das wasserfreie neutrale benzoësaure Kalksalz destillirt wird, Kalkerde mit Kohlensäure verbunden, und von der Benzoësäure dann $C^{13}H^{10}O$ übrig bleibt, aber eine solche gerade Bildung von Kohlensäure und Kohlenbenzid ist noch nicht durch Versuche erwiesen worden.

III. Benzoyl. Die bitteren Mandeln, so wie auch verschiedene andere Kerne aus den Früchten der Gattungen Prunus und Amygdalus, enthalten eine Substanz, welche durch Hinzukommen von Wasser zerstört und dabei die Veranlassung wird, dass sich ein in dem Kerne vorher nicht enthaltener Körper erzeugt, welcher neben Wasser davon abdestillirt werden kann, und welcher, wegen seiner Aehn-

lichkeit mit flüchtigen Oelen den Namen Bittermandelöl erhalten hat. Bei der Beschreibung der Bestandtheile der bittern Mandeln werde ich diesen Gegenstand näher erörtern, wie das Wasser zersetzend wirkt, und wie das Bittermandelöl durch Destillation der bittern Mandeln mit Wasser erhalten wird.

Dieses Oel hat die Eigenschaft, aus der Luft Sauerstoff zu absorbiren, und sich damit ganz und gar in krystallisirte wasserhaltige Benzoësäure zu verwandeln. Dieses interessante Factum wurde zuerst von Stange beobachtet, und die zur Erklärung desselben von Liebig und Wöhler angestellten Versuche führten hierauf zu höchst merkwürdigen Entdeckungen, welche die Geschichte von dem Benzoyl ausmachen, und welche ich jetzt anführen werde.

Das Bittermandelöl, so wie es durch Destillation mit Wasser aus bittern Mandeln erhalten wird, enthält eine Portion Cyanwasserstoffsäure, und ist deswegen ein gefährliches Gift; aber diese Einmischung kann daraus leicht entfernt werden, wenn man das Oel mit Eisenchlorür und Kalkhydrat mischt, damit wohl durchschüttelt und hierauf wieder davon abdestillirt; die Cyanverbindungen bleiben dann in der Retorte zurück, und das Oel wird davon befreit erhalten. Es enthält nun noch ein wenig Wasser, wovon es durch Umdestillirung über fein zerriebene wasserfreie Kalkerde in einem wohl ausgetrockneten Apparate befreit wird.

Es hat nun folgende Eigenschaften: Es ist farblos, bricht das Licht stark, ist dünnflüssig, hat einen eigenthümlichen Bittermandelgeruch und einen brennenden aromatischen Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist = 1,043. Sein Kochpunkt ist höher als + 130°, es ist entzündlich und brennt mit einer leuchtenden rusenden Flamme, aber sein Gas kann durch glühende Glasröhren geleitet werden, ohne dass es zersetzt wird. Es ist wenig löslich in Wasser, welches jedoch davon Geschmack und Geruch annimmt. Von Alkohol aber und Aether wird es leicht aufgelöst. Sein Verhalten zu andern Körpern wird besser verstanden, nachdem ich die Zusammensetzung desselben aufgestellt habe. Liebig und Wöhler analysirten dasselbe durch Verbrennung mit Kupferoxyd und fanden folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	79,438	—	14	—	79,43
Wasserstoff	5,756	—	12	—	5,60
Sauerstoff	14,808	—	2	—	14,97.

Das Atom desselben wiegt 1344,955. Es enthält eben so viele Atome Kohlenstoff, wie die Benzoësäure, aber 2 At. Wasserstoff mehr und 1 At. Sauerstoff weniger. Bei den näheren Versuchen über seine Verhältnisse fanden sie, dass es eigentlich zusammengesetzt zu betrachten ist aus 2 Atomen Wasserstoff und aus einem Körper, welcher nach der Formel $C^{14}H^{10}O^{2}$ zusammengesetzt ist, d. i. gleich mit Benzoësäure, woraus man 1 Atom Sauerstoff wegnimmt. Die Veranlassung, dasselbe so zusammengesetzt zu betrachten, war, dass diese 2 Atome Wasserstoff gegen Aequivalente von Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod und Cyan vertauscht werden können, während es in den übrigen Theilen unverändert dasselbe bleibt, gleich wie wir eben sahen, dass das Benzid, oder wahrscheinlicher dessen Oxyd sich mit mehreren verschiedenen Körpern vereinigt. Weiter unten werde ich Gelegenheit haben, die Art und Weise zu zeigen, wie diese Substitutionen auszuführen sind. Den erwähnten Körper, welcher aus $C^{14}H^{10}O^{2}$ besteht, nennen sie *Benzoyl* (von ὕλη, Stoff), womit angedeutet wird, dass es der Körper ist, woraus die Benzoësäure gebildet wird. Obwohl aber das Benzoyl sehr leicht aus einer Verbindung in eine andere übertragen werden kann, so wollte es Liebig und Wöhler nicht glücken, das Benzoyl unverbunden darzustellen; ich komme später hierauf beim Benzoïn wieder zurück. Wir wollen für diesen Körper das Symbol $\dot{B}z$ gebrauchen, worin Bz ein zusammengesetztes Radical vorstellt $= C^{14}H^{10}$. Benzoyl ist dann die Verbindung dieses Radicals mit Sauerstoff.

Das Bittermandelöl ist dann *Benzoylwasserstoff* $= \dot{B}z + H$, und besteht in 100 Theilen aus 99,073 Benzoyl und 0,927 Wasserstoff.

Die procentige Zusammensetzung des Benzoyls ist: Kohlenstoff 80,31, Wasserstoff 4,68 und Sauerstoff 15,01.

Nach dieser Exposition kommen wir nun wieder zu dem Verhalten des Benzoylwasserstoffs gegen andere Reagentien. Der Luft oder reinem Sauerstoff ausgesetzt, es mag übrigens trocken oder feucht sein, absorbirt es Sauerstoff, was um so

schneller erfolgt, je grösser die Oberfläche ist, in welcher es die Luft berührt, und um so mehr, wenn Sonnenstrahlen daranf treffen. Hierbei schiesst es gänzlich in Krystallen von wasserhaltiger Benzoësäure an, ohne dass irgend etwas Anderes zugleich gebildet wird. Ein Atom Benzoylwasserstoff nimmt dabei 2 Atome Sauerstoff auf um überzugehen von $\ddot{Bz}+\overline{H}$ in $\dddot{Bz}+\dot{\overline{H}}$; diese Formeln zeigen, dass das eine At. das Benzoyl in Benzoësäure, und das andere At. den damit verbundenen Wasserstoff in Wasser verwandelt.

Wird Benzoylwasserstoff, ohne Berührung mit irgend einer sauerstoffgashaltigen Luftart, mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser behandelt, so erfolgt für den Augenblick keine Art wechselseitiger Einwirkung; wird es aber mit festem Kalihydrat erwärmt, so entwickelt sich Wasserstoffgas. Das Hydratwasser wird durch das Benzoyl zersetzt, welches dessen Sauerstoff aufnimmt und sich in Benzoësäure verwandelt, die sich mit dem Kali vereinigt; während dem werden 4 Atome Wasserstoff frei, wovon 2 dem Hydratwasser angehörten und die anderen 2 von dem Benzoyl ausgeschieden wurden, welches letztere sich dann mit Sauerstoff sättigt und dadurch in Benzoësäure verwandelt. Aber diese Neigung, in Verbindung mit stärkeren Basen andere Körper zu zersetzen, um Benzoësäure zu bilden, übt der Benzoylwasserstoff auch aus, wenn er z. B. in einer Lösung von Kalihydrat in starkem Alkohol oder in wasserfreiem, mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol aufgelöst wird. Es bildet sich dann benzoësaures Kali oder benzoësaures Ammoniak. Das Kalisalz schiesst allmälig aus der Lösung an. Dabei wird aber kein Wasserstoff frei, sondern bleibt in irgend einer Verbindung zurück, indem er wahrscheinlich zur Bildung eines ölartigen Körpers beiträgt, welcher durch Wasser aus der spirituösen Flüssigkeit ausgeschieden wird. Es ist nicht Benzoylwasserstoff, aber nicht weiter untersucht worden. (Ueber die Natur desselben führen Liebig und Wöhler einige Hypothesen an. Er kann sein entweder $C^{14}H^{10}O$, wenn nämlich ein Atom Benzoylwasserstoff seinen Wasserstoff gegen den Sauerstoff in dem andern Atome vertauscht, oder auch $C^{14}H^{10}$, d. i. Benzoësäureradical, wenn ein Atom seinen gesammten Sauerstoff abgibt zur Oxydation sowohl des Wasserstoffs als auch des Benzoyls in einem anderen Atome.

Wahrscheinlich nehmen bei dessen Bildung auch die Bestandtheile des Alkohols Theil.)

Chlor und Brom wirken auf den Benzoylwasserstoff auf die Weise, dass sie sich zwischen dem Wasserstoff und dem Benzoyl theilen, so dass Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und Chlor- oder Brombenzoyl entstehen. In den letzteren sind die Atome des Wasserstoffs durch eine gleiche Anzahl von Atomen der Salzbilder substituirt. — Bei gewöhnlicher Lufttemperatur wird der Benzoylwasserstoff von der Schwefelsäure aufgelöst, ohne dass sie sich einander zersetzen, in der Wärme aber wird die Flüssigkeit roth und riecht dann nach schwefliger Säure. Mit wasserfreier Schwefelsäure vereinigt es sich zu einer eigenthümlichen Säure (Benzoylschwefelsäure?), welche mit Baryterde eine lösliche und mit Kupferoxyd und Zinkoxyd krystallisirbare Verbindungen giebt. Sie ist von Mitscherlich entdeckt aber nicht weiter untersucht worden. Salpetersäure löst den Benzoylwasserstoff, ohne ihn in der Wärme zu zersetzen.

Der Umstand, dass das Benzoyl, obgleich es in Rücksicht auf seine Zusammensetzung wahrscheinlich der zweite Oxydationsgrad eines zusammengesetzten Radicals ist, sich mit einfachen electronegativen Körpern vereinigen lässt, gleich wie einfache unorganische Radicale, verdient alle Aufmerksamkeit. Gleich wie Benzoylwasserstoff oder Chlorbenzoyl zusammengesetzt sind aus 1 Atom Benzoyl mit 1 Doppelatom Wasserstoff oder Chlor, kann dis Benzoësäure zusammengesetzt betrachtet werden aus 1 Atom Benzoyl und 1 Atom Sauerstoff. Auf den Grund einer solchen Ansicht bildeten Liebig und Wöhler den Namen Benzoyl, welches sie nun als das wirkliche Radical der Benzoësäure ansehen, eine Ansicht, worauf wir weiter unten wieder zurückkommen werden. Auch in der unorganischen Natur können wir sehr ähnliche Verhältnisse auffinden. Das Manganmetall, welches eigentlich zur Klasse der electronegativen Radicale gehört, bildet mit 2 Atomen Sauerstoff ein Superoxyd, welches weder eine Base noch eine Säure ist, welches nicht, wie die niederen Oxyde, ein Nichtleiter für die Electricität, sondern im Gegentheil ein Leiter derselben ist; es hat das Ansehen eines metallischen Körpers, besitzt das den electronegativen, weniger oxydirbaren Radicalen zukommende

Vermögen, das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen, ohne dass es an der Zersetzung selbst Theil nimmt, u. s. w., und nimmt in Berührung mit Alkalien noch 1 Atom Sauerstoff auf, um sich in Mangansäure zu verwandeln, oder vereinigt sich zu 2 Atomen mit 3 Atomen Sauerstoff zu Uebermangansäure. Mit wenig Worten, die charakteristischen electropositiven Eigenschaften, welche dem Mangan in metallischer Form und in seinen zwei ersten Oxydationsgraden zukommen, sind gänzlich verschwunden in seiner Verbindung mit 2 Atomen Sauerstoff, welche sich jetzt mehr gleichsam wie ein electronegatives Radical verhält, dessen Oxydationsgrade alle Säuren sind.

Ich werde nun die Verbindungen des Benzoyls mit anderen einfachen Körpern anführen.

Schwefelbenzoyl, $\ddot{B}zS$, wird erhalten, wenn man Chlorbenzoyl sehr genau mit sehr fein gepulvertem Schwefelblei vermischt und das Gemisch destillirt. Dabei erhält man Chlorblei, und Schwefelbenzoyl destillirt über in Gestalt eines gelben Oels, welches zu einer gelben, weichen, aber krystallinischen Masse erstarrt. Es besitzt einen unangenehmen Geruch, welcher an Schwefel erinnert. Es ist entzündlich und verbrennt mit leuchtender russender Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Es wird nicht beim Kochen mit Wasser zersetzt, und scheint auch nicht von Alkohol zersetzt zu werden. Gleich wie in den Schwefelverbindungen einfacher negativer Radicale, oxydirt sich darin das Benzoyl bei Berührung mit Kalihydrat auf Kosten des Sauerstoffs des Kali's, so dass dabei Schwefelkalium und benzoësaures Kali gebildet werden. Wie sich das Schwefelbenzoyl zu Schwefelbasen verhält, ist nicht ermittelt worden, würde aber der Gegenstand einer höchst interessanten Untersuchung sein. Dass Schwefel sich mit diesem Körper vereinigt, gibt ihm meines Erachtens, mehr als irgend ein anderer Umstand, den Charakter eines Radicals.

Chlorbenzoyl. $\ddot{B}zCl$. Wird Benzoylwasserstoff der Einwirkung von trocknem Chlorgas ausgesetzt, so absorbirt es davon die eine Hälfte und verwandelt die andere in gasförmige Chlorwasserstoffsäure. Diese Verbindung wird auf

die Weise bereitet, dass man Chlorgas in Benzoylwasserstoff leitet, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist. Am Ende nimmt sie Chlorgas im Ueberschuss auf, wovon sie gelb wird, aber dieser Ueberschuss kann durch Kochen ausgetrieben werden, wobei die Verbindung farblos wird. — Das Chlorbenzoyl ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem durchdringenden Geruch, welcher Augen und Nase stark reizt und etwas meerrettigartiges hat. Das specifische Gewicht desselben ist 1,196. Es kann entzündet werden und brennt unter Entwickelung von Salzsäure, mit einer rusenden, an den Rändern grünen Flamme. Es sinkt in kaltem Wasser unter, welches im ersten Augenblicke nicht darauf wirkt, lässt man sie aber in wechselseitiger Berührung, so verwandelt es sich damit in Benzoësäure und Salzsäure. War in dem Wasser eine Salzbasis aufgelöst, so geschieht diese Veränderung sogleich, wobei ein Chlorür und ein benzoësaures Salz gebildet wird. Dasselbe erfolgt durch trockne Hydrate, über wasserfreie Basen aber, z. b. über Kalkerde und Baryterde, kann es unverändert abdestillirt werden. — In der Wärme löst das Chlorbenzoyl sowohl Schwefel als auch Phosphor auf, und diese krystallisiren beim Erkalten wieder aus. Mit Schwefelkohlenstoff lässt es sich mischen in allen Verhältnissen und, dem Anscheine nach, ohne irgend eine wechselseitige Zersetzung. Mit Superchlorid von Phosphor, $P Cl^5$, erhitzt es sich sehr stark und reducirt es zu Superchlorür, $P Cl^3$, wobei ein ölartiger Körper von besonders reizendem Geruch entsteht ($\ddot{B}z + 2 Cl$?), welcher bis jetzt nicht näher untersucht worden ist. Das Chlorbenzoyl wird durch die Salze anderer Salzbilder durch Doppelzersetzung zersetzt, wie wir gesehen haben dass solches mit Schwefelbasen geschieht. Mit Alkohol zersetzt es sich. Es besteht aus 24,92 pCt. Chlor und 75,08 Benzoyl.

Brombenzoyl. $\ddot{B}z Br$. Das Brombenzoyl wird erhalten, wenn Brom mit Benzoylwasserstoff vermischt wird. Unter Erhitzung des Gemisches bildet sich Bromwasserstoffsäure, und sowohl diese, als das überschüssige Brom können abdestillirt werden. Das Brombenzoyl ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur weich, blättrig-krystallinisch, von bräunlicher Farbe und von ähnlichem, nur schwächerem Geruch, wie das Chlorbenzoyl. Es ist sehr leicht schmelzbar, raucht

etwas an der Luft, besonders beim Erwärmen, und zersetzt sich mit Wasser nur langsam, selbst beim Kochen, wobei es als ein braunes Oel zu Boden liegen bleibt. Es ist ohne Zersetzung in Aether und Alkohol löslich, nach deren Verdunstung es unverändert zurückbleibt. Es besteht aus 42,337 pCt. Brom und 57,663 Benzoyl.

Jodbenzoyl. B̈z J. Mit Jod vereinigt sich das Benzoyl nicht direct, man erhält die Verbindung durch Erwärmen von Chlorbenzoyl mit Jodkalium. Von diesem Gemische lässt sich das Jodbenzoyl abdestilliren, und erstarrt dann zu einer braunen, krystallinischen Masse. Die Farbe rührt jedoch von überschüssigem Jod her. Im reinen Zustande ist es blättrig-krystallinisch, farblos, leicht schmelzbar, wobei es aber stets unter Freiwerden von Jod etwas zersetzt wird. Es riecht ähnlich dem vorhergehenden, und verhält sich wie dieses zu Wasser und Alkohol. Es besteht aus 64,04 Jod und 35,96 Benzoyl.

Cyanbenzoyl. B̈z Cy. Cyangas wird von Benzoylwasserstoff aufgelöst, ohne sich aber damit zu vereinigen; beim Erhitzen kann es wieder ausgetrieben werden. Wird aber Cyanquecksilber mit Chlorbenzoyl destillirt, so entsteht Quecksilberchlorür, und es geht Cyanbenzoyl in Gestalt eines gelben Oels über, welches durch Rectification farblos erhalten werden kann, aber an der Luft bald wieder gelb wird. Es hat einen starken, zu Thränen reizenden, dem Zimmtöl entfernt ähnlichen Geruch, und einen beissenden, süsslichen, hintennach stark blausäureartigen Geschmack. In Wasser sinkt es unter, worin es sich bald in Cyanwasserstoffsäure und Benzoësäure verwandelt. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer leuchtenden, rusenden Flamme. Es besteht aus 19,84 Cyan und 80,16 Benzoyl.

Benzamid. Wird irgend eine der vorhergehenden Haloïdverbindungen des Benzoyls der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt, so wird dieses Gas unter Erhitzung davon eingesogen, und man erhält eine krystallinische Masse, welche aus einem Ammoniaksalz besteht, vermischt mit einer Verbindung des Benzoyls mit dem Körper, welchen wir Amid nennen (Bd. II S. 344, und Oxamid, Bd. IV S. 217). Der Vorgang davon ist folgender: Ein Salzbilder, z. B. Chlor, kann nicht verbunden werden mit Ammoniak,

NH^3, sondern mit Ammonium, NH^4, und um dieses zu bilden, zersetzen sich 2 Doppelatome Ammoniak in 1 Atom NH^4 und 1 Atom NH^2, oder in Ammonium und in Amid, wobei sich das Ammonium mit dem Salzbilder und das Amid mit dem Benzoyl, welches von dem Salzbilder abgeschieden wurde, vereinigt. Die Verbindung ist dann $\ddot{B}z + NH^2$. Ihr richtiger Name würde Benzoylamid sein, der gebrauchte Name ist nur eine Abkürzung davon. Nach Wöhler's und Liebig's Analyse ist die Atom-Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	69,96	—	14	—	69,73
Wasserstoff	5,78	—	14	—	5,69
Stickstoff	11,56	—	2	—	11,53
Sauerstoff	12,60	—	2	—	13,05.

Mit Cyanbenzoyl erhält man das Benzamid auf diese Weise leichter, da das neugebildete Cyanammonium bei einer Temperatur flüchtig ist, welche das Benzamid ohne Zersetzung erträgt. Wenn dagegen die Bereitung desselben mittelst Chlorbenzoyl geschieht, so wird der Salmiak mit kaltem Wasser vom Benzamid ausgewaschen, welches das letztere ungelöst zurücklässt in Gestalt eines weissen Pulvers; man löst dieses hierauf in kochendem Wasser, woraus es beim Erkalten in Krystallen anschiesst. War die Lösung sehr concentrirt, so gesteht die ganze Masse beim langsamen Erkalten zu einer Zusammenhäufung von feinen haarförmigen Nadeln, welche im Verlauf einiger Tage, zuweilen einiger Stunden, eine ganz interessante Erscheinung von Dimorphie darbieten, darin bestehend, dass sich in der Masse Höhlungen ausbilden, in deren Mitte sich einige wohl ausgebildete Krystalle zeigen, und sich nach und nach die ganze Masse von haarfeinen Nadeln in grosse und regelmässige Krystalle verwandelt. Sonst ist seine gewöhnliche Art zu krystallisiren, dass es, dem chlorsauren Kali ähnliche, perlmutterglänzende Blättchen bildet, die sich dann nicht weiter verändern. Die Krystallform ist ein gerades rhombisches Prisma, an welchem die scharfen Seitenkanten einer Fläche abgestumpft sind, auf welche die Zuschärfung der Endspitzen aufgesetzt ist. Bei bedeutender Vergrösserung dieser secundären Fläche bekommen die Krystalle das Ansehen von rechtwinkligen, 4seitigen Tafeln mit zugeschärften Seitenkanten. Die Kry-

stalle sind durchsichtig, perlmutterglänzend, und zeigen gegen Wasser eine fettartige Repulsion. Bei + 115° schmilzt das Benzamid zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten grossblättrig krystallinisch erstarrt. Es lässt sich unverändert überdestilliren, sein Dampf hat einen bittermandelartigen Geruch, ist leicht entzündlich und verbrennt mit rusender Flamme. In kaltem Wasser ist es so wenig löslich, dass dies kaum Geschmack davon annimmt, und durch Kochen mit Wasser wird es nicht im Geringsten zersetzt. In Alkohol, so wie in kochendem Aether ist es leicht löslich; aus letzterem wird es besonders regelmässig krystallisirt erhalten. Alkalien und andere Salzbasen wirken in der Kälte wenig darauf, aber im Kochen bilden sie, in Folge von Wasserzersetzung, Benzoësäure und Ammoniak damit, indem sich der Sauerstoff mit dem Benzoyl und der Wasserstoff mit dem Amid verbindet, das Ammoniak entweicht und die Benzoësäure bleibt mit der Base verbunden zurück. Von Säuren erleidet es dieselbe Veränderung; die Säure disponirt die Bildung von Ammoniak auf Kosten von Wasser, während sich das Benzoyl zu Benzoësäure oxydirt und beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt.

Ausserdem haben Liebig und Wöhler noch einige andere Producte bei andern Zersetzungen des Benzamids beobachtet, aber nicht näher untersucht. Wird z. B. Benzamid mit einem grossen Ueberschuss von wasserfreier, kaustischer Baryterde erhitzt, so geräth die Masse in eine unvollständige Schmelzung, es entwickelt sich Ammoniak und es destillirt ein farbloser ölartiger Körper über. Derselbe bildet sich, ohne dass sich Ammoniak entwickelt, wenn Benzamid mit Kalium erhitzt wird, welches sich dabei gänzlich in Cyankalium zu verwandeln scheint. Endlich wird derselbe Körper erhalten, wiewohl in weit geringerer Menge, wenn Benzamid in Dampfform durch eine enge glühende Glasröhre getrieben wird, wobei der grösste Theil des Benzamids unverändert übergeht. Dieser ölartige Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist ein farbloses Liquidum, leichter als Wasser, von aromatischem süsslichem Geruch und fast zuckersüssem Geschmack. Er ist mit leuchtender Flamme verbrennbar, und wird von concentrirten Säuren oder Alkalien nicht verändert, so wie sich auch Kalium ohne Veränderung

darin schmelzen lässt. Seine Zusammensetzung scheint demnach sehr einfach zu sein.

Benzoïn. Zum Schluss werde ich einer Erscheinung erwähnen, welche mit dem Benzoylwasserstoff sich ereignet, und welche der Verwandlung der wasserhaltigen Cyansäure ganz analog ist. Wenn man in ein Gefäss, worin sich Benzoylwasserstoff befindet, eine Auflösung von Kalihydrat giesst, so dass das Gefäss voll wird, dasselbe hierauf verschliesst und nun 3 bis 4 Wochen der Ruhe übergibt, so hat sich dann der Benzoylwasserstoff ganz und gar in Krystalle verwandelt. In kürzerer Zeit erhält man dieselben, aber in geringerer Menge, wenn man Wasser mit Benzoylwasserstoff sättigt, damit eine Flasche anfüllt und ein Paar Tropfen Kalihydrat zufügt, worauf nach 3 bis 4 Tagen der Benzoylwasserstoff auskrystallisirt. Die Krystalle, welche man erhält, haben absolut dieselbe Zusammensetzung, wie der Benzoylwasserstoff, womit sie vollkommen isomerisch sind, aber sie stellen jetzt einen Körper von ganz anderen Eigenschaften vor. Das Kali hat dabei nur durch eine katalytische Kraft gewirkt, und sich mit keinem Theil des Benzoylwasserstoffs verbunden. Diesen Körper haben Liebig und Wöhler *Benzoïn* genannt. Die erhaltenen Krystalle sind oft gelblich, werden aber durch Auflösung in Alkohol, Behandlung mit Thierkohle und erneuerte Umkrystallisirung farblos erhalten. Es bildet dann farblose, klare, glänzende, prismatische Krystalle, besitzt weder Geruch noch Geschmack, schmilzt bei + 120°, kann ohne Zersetzung überdestillirt werden und krystallisirt dann wieder beim Erkalten, brennt mit leuchtender Flamme, ist unlöslich in kaltem Wasser, aber etwas löslich in kochendheissem, woraus es beim Erkalten wieder in feinen Nadeln auskrystallisirt. Es löst sich leicht in Alkohol, und mehr in warmem als in kaltem. Salzbilder, z. B. Chlor oder Brom, scheiden daraus Wasserstoff aus, womit diese Chlorwasserstoffsäure oder Bromwasserstoffsäure bilden, und hinterlassen eine weder saure noch alkalische, krystallisirende Substanz, welche noch nicht genügend untersucht worden ist. Laurent giebt darüber an, dass, wenn der Salzbilder nicht im Ueberschuss angewendet worden sei, so enthalte dieser Körper keine Spur davon, sei unlöslich in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löslich, woraus er beim

Erkalten wieder auskrystallisire. Er hat absolut dieselbe Zusammensetzung wie das Benzoyl, aber in diesem Falle verhält er sich zum Benzoyl, wie das Benzoïn zum Benzoylwasserstoff; er ist ein anderer, mit Benzoyl isomerischer Körper. Benzoïn lässt sich auf keine Weise in Benzoylwasserstoff zurückführen, wird es aber mit Kalihydrat erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas, während benzoësaures Kali gebildet wird. Diese Umstände sprechen für eine analoge Zusammensetzung mit Benzoylwasserstoff, dass es nämlich eine Verbindung des Wasserstoffs mit einem eigenthümlichen Körper zu sein scheint, und von dieser Seite verdient diese Untersuchung weiter verfolgt zu werden. Es wird von Schwefelsäure mit veilchenblauer Farbe aufgelöst, aber nach einer Weile geht diese Farbe in Schwarz oder Braun über, während die Flüssigkeit anfängt nach schwefliger Säure zu riechen. Weder kochende Salpetersäure noch kochende Kalilösung wirken darauf.

Theoretische Ansichten über die Zusammensetzung der Benzoësäure.

Aus dem im Vorhergehenden Angeführten folgt, dass die Benzoësäure betrachtet werden kann als das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals, welches aus 14 Atomen Kohlenstoff und 10 Atomen Wasserstoff besteht, und sich mit 3 Atomen Sauerstoff vereinigt hat, so wie auch dass die krystallisirte Benzoësäure betrachtet werden kann, entweder als wasserhaltige Benzoësäure, worin das Wasser die Rolle einer Basis, die durch andere Basen substituirt werden kann, spielt, oder als eine Wasserstoffsäure, worin der Wasserstoff mit $C^{14}H^{10}O^{4}$ verbunden ist.*) Alle diese Ansichten stehen im vollkommnen Einklange mit dem was wir über die unorganischen Säuren annehmen.

Liebig und Wöhler haben nach Darstellung der Eigenschaften des Benzoyls und dessen Vermögen, sich nach

*) Wenn die wasserhaltige Benzoësäure nach dieser Ansicht betrachtet wird, so enthält das Bittermandelöl dasselbe Radical, verbunden mit der Hälfte Sauerstoff und mit Wasserstoff, welcher letztere durch andere electronegative Körper substituirt werden kann. Aber dieses Verhalten entbehrt der Analogie mit Oxyden der unorganischen Natur.

Art eines einfachen electronegativen Radicals mit Sauerstoff, Schwefel und Salzbildern vereinigen zu können, die Vorstellung über die Zusammensetzung der Säure aufgestellt, dass das Benzoyl, welches nach der ersten Ansicht ein niedrigerer Oxydationsgrad des Radicals der Benzoësäure wäre, so construirt sei, dass darin die Sauerstoffatome nicht die Eigenschaften eines Oxyds gäben, sondern dass es die Charaktere eines zusammengesetzten Radicals besitze, welches mit 1 Atom Sauerstoff verbunden die Benzoësäure bilde, die demnach aus 1 At. Benzoyl und 1 At. Sauerstoff besteht. Der Unterschied dieser Ansichten wird durch die Verschiedenheit der folgenden 2 Formeln ausgedrückt: $C^{14}H^{10}+3O$ und $C^{14}H^{10}O^{2}+O$. Diese beiden Ansichten sind zwar verschieden, aber nicht widersprechend, sie können beide gleich richtig sein, und sind es wahrscheinlich; da aber noch kein Körper, der aus 14 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff besteht, für sich bekannt geworden ist, und da nicht alle 3 Atome Sauerstoff, welche dem zufolge in der Benzoësäure mit dem vermutheten Radical verbunden wären, durch einen anderen electronegativen Körper substituirt werden können, so ist die erste Ansicht nur eine Hypothese, während dagegen die letztere durch Thatsachen unterstützt wird. Wenn es indessen gegeben ist, dass das Benzoyl, als zusammengesetzter Körper betrachtet, sein negatives und sein positives Element haben müsse, und wir es, so lange wir noch nichts darüber wissen, wie in dem Atome eines zusammengesetzten Körpers die einfachen Atome relativ zu einander placirt sind,*) am einfachsten als eine Verbindung von Sauerstoff, als negativem Element, mit den beiden brennbaren Körpern, als positivem Element, betrachten können, so ist es klar, dass das Benzoyl, ungeachtet aller seiner, mit den Radicalen der Säuren analogen Eigenschaften, dann doch wie eine Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff, d. h. wie ein Oxyd betrachtet werden muss, und von dieser Ansicht auszugehen habe ich bei der Abhandlung der Benzoësäure vorgezogen. Inzwischen will ich hier

*) Man könnte sich nämlich die Atome des Sauerstoffs so zwischen die Atome des Kohlenstoffs und Wasserstoffs placirt vorstellen, dass deren Lage keine Analogie mit der Lage der Sauerstoffatome in den Oxyden oder Säuren hätte.

an eine Verbindung erinnern, welche mehr zu Gunsten der Idee spricht, das Benzoyl als das Radical der Benzoësäure anzusehen, nämlich an die Zusammensetzung der Benzoëschwefelsäure. Wir haben sie als $\dot{H}\ddot{S}+\ddot{B}z\ddot{S}$ kennen gelernt. In dem letzten Gliede enthalten beide Bestandtheile gleich viel Sauerstoff. Gewöhnlich nimmt die Schwefelsäure von einem oxydirten Körper keine grössere Menge auf, als welche nur $1/3$ von dem Sauerstoff der Säure enthält, und dieses gewöhnliche Verhältniss trifft wirklich ein, wenn die Benzoësäure aus 1 Atom Benzoyl und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet wird. Beim ersten Blick könnte dieser Umstand zwar von weniger Bedeutung erscheinen, indem es basische Salze gibt, in welchen Säure und Base gleich viel Sauerstoff enthalten, da aber die neutralen Verbindungen der Schwefelsäure auch mit 1 Atom Radical und 1 Atom SO^4 vorgestellt werden können, so ist dies nicht gleichgültig und da gibt das Benzoyl als Radical eine befriedigende Ansicht.

Eine dritte Vorstellung von der Zusammensetzung der Benzoësäure ist von Mitscherlich aufgestellt worden; sie gründet sich auf den von ihm entdeckten Umstand, dass wasserhaltige Benzoësäure, mit einer zureichenden Menge Kalkerde destillirt, gerade auf in 2 At. Kohlensäure und 1 At. Benzin zerlegt wird. Auf den Grund dieser Thatsache betrachtet Mitscherlich die Benzoësäure hieraus zusammengesetzt, auf gleiche Weise, wie die Benzoëschwefelsäure aus 1 Atom Benzoësäure und 2 Atomen Schwefelsäure, oder die Weinschwefelsäure aus 1 Atom Aether und 2 Atomen Schwefelsäure besteht. Hieraus würde für diese Säure der wissenschaftlich richtigere Name *Benzinkohlensäure* folgen. Diese Vorstellung hat, ohngeachtet ihrer Uebereinstimmung mit den Zusammensetzungsproportionen und mit dem eben angeführten Zersetzungsverhalten, doch verschiedene Umstände gegen sich. Sie gestattet nämlich nicht das Vorhandensein irgend einer anderen Benzoësäure, als der wasserhaltigen, und anderer benzoësaurer Salze, als der wasserhaltigen, welche das eine Wasseratom der krystallisirten Säure zurückhalten. Wenn aus einem solchen Salze das Wasser von gelinder Wärme ausgetrieben wird, so geht dabei nach dieser Theorie nicht dasselbe vor, wie bei dem Verlust des chemisch gebundenen Wassers anderer Salze, sondern das Salz wird auf die Weise

zersetzt, das 2 Atome Wasserstoff aus dem Benzin mit 1 At. Sauerstoff aus der Kohlensäure verbunden werden, und eine neue Säure entsteht, welche nach der Formel $C^{14}H^{10}+C^{2}O^{3}$ zusammengesetzt ist und welche Benzidoxalsäure genannt werden könnte, weil sie aus 1 At. Benzid und 1 Atom Oxalsäure besteht, welche aber bei dem Hinzukommen von Wasser wieder in Benzinkohlensäure verwandelt wird. Diese Vorstellung über einen inneren Verlauf, welcher verschieden ist von alle dem, was mit andern wasserhaltigen Säuren und deren Verbindungen mit Basen stattfindet, setzt jedoch bestimmte Dispositionen zwischen den einfachen Atomen voraus, deren Wirklichkeit auf keine Weise dargethan werden kann, und welche die Benzoësäure und ihre Salze gänzlich von der Analogie mit andern Säuren und Salzen ausschliessen. Nach dieser Theorie ist es nämlich nicht begreiflich, dass sich wasserfreie, d. h. benzidoxalsaure Salze, direct aus einer Flüssigkeit sollten absetzen können, wie wir doch wissen, dass solches mit benzoësaurem Kupferoxyd und Silberoxyd der Fall ist, während dagegen andere, welche durch Erhitzung in solche verwandelt worden sind, sogleich in benzinkohlensaure Salze zurückgehen, wenn sie von Wasser berührt werden; dagegen es nach den gewöhnlichen Ansichten etwas ganz Natürliches ist, dass einige benzoësaure Salze Wasser binden, andere aber wieder nicht. Nach der von Mitscherlich vorgeschlagenen Ansicht gibt es keine andere wasserfreie Benzoësäure, als die Benzidoxalsäure, und doch ist diese gerade die, welche in der Benzoëschwefelsäure mit Schwefelsäure vereinigt angetroffen wird. Die Benzoëschwefelsäure sollte also nach dieser Vorstellungsweise aus einer nach Art der Weinschwefelsäure zusammengesetzten Säure bestehen, welche sich ihrerseits mit Schwefelsäure vereinigt hat, was aber gewiss nicht geeignet ist, die Vorstellungen über die Zusammensetzungsweise dieses Körpers zu vereinfachen. Dagegen scheint es ganz natürlich zu sein, dass in der Benzoëschwefelsäure und in den neutralen benzoësauren Salzen dieselbe wasserfreie Benzoësäure enthalten ist, welche in der krystallisirten Säure mit Wasser verbunden ist. Nach Mitscherlich's Ansicht ist der Benzoylwasserstoff nicht eine Wasserstoffverbindung, sondern besteht aus 1 Atom Benzin, vereinigt mit 2 Atomen Kohlenoxyd $=C^{12}H^{12}+2CO$, worin

worin das Kohlenoxyd auf Kosten der Luft zur Bildung von Benzinkohlensäure oxydirt wird. Aber diese Ansicht erklärt durchaus nicht befriedigend die Substitution des Wasserstoffs durch andere electronegative Körper.

Alle diese drei Theorien sind in Rücksicht auf die Atomenzahlen der Verbindungen vollkommen richtig, und erklären also die Mischungsveränderungen befriedigend, aber blos die, welche das Benzoyl als das Radical der Säure betrachtet, wird durch die Erfahrung unterstützt. Die aber, welche die Säure als das Oxyd des Radicals $C^{14}H^{10}$ betrachtet, hat, ohne mit der vorhergehenden im Widerspruch zu stehen, völlige Analogie mit den Vorstellungen über die Zusammensetzung anderer organischer und unorganischer Säuren, während dagegen die, welche die wasserhaltige Benzoësäure als Benzinkohlensäure betrachtet, mit keiner der vorhergehenden vereinbar ist, und sich gänzlich von der Analogie mit andern Säuren und deren Verhältnissen entfernt, aus dem Grunde, weil die Analogie, welche sie aufgesucht, um sich darauf zu stützen, wirklich nicht gefunden wird, indem keine andere Verbindung der Kohlensäure mit einem organischen Körper, welche die Eigenschaften einer Säure hat, bis jetzt bekannt geworden ist, und weil in die Schwefelsäureverbindung, welche das Gegenstück zur Benzinkohlensäure ausmachen sollte, nicht Benzin sondern Benzid eingeht, und also weder von der Kohlensäure auf der einen Seite noch von dem Benzin auf der andern Seite bekannt geworden ist, dass sie eine andere saure Verbindung eingehen, wodurch diese Theorie über die Zusammensetzungsweise der Benzoësäure gewiss gegenwärtig weniger genügend ist, als die beiden andern.

Gerbsæuren (*Acida tannica*).

Die Säuren, welche wir im Vorhergehenden betrachtet haben, besitzen so bestimmte Verschiedenheiten unter sich, dass sie nur durch ihre Eigenschaften als Säuren in ein Genus vereinigt werden können. Unter ihnen befindet sich nur eine, die Valeriansäure, welche zu einer besondern Familie der Säuren, nämlich der fetten flüchtigen, gehört, die ich später beschreiben werde, und welche unter sich eigenthümliche generische Aehnlichkeiten besitzen.

Wir kommen nun zu einem andern Genus von Säuren, welche, obgleich sie in ihren Verhältnissen bestimmt electronegativ sind, doch den Uebergang zu den weniger electronegativen Bestandtheilen des Pflanzenreichs machen und welche, gleich wie diese, eine ganze Reihe bilden, die ausser den Eigenschaften einer Säure gewiss auszeichnende gemeinschaftliche Charaktere besitzt, während sie durch andere unterschieden wird, gleich wie ein Genus und eine Species unter den lebenden Pflanzenformen, und gleich wie mehrere verschiedene Arten von Oel, von Harzen u. s. w. gefunden werden. Diese sind die Gerbsäuren. Sie zeichnen sich gemeinschaftlich dadurch aus, dass sie Lackmuspapier röthen, zusammenziehend aber nicht sauer schmecken, und dass sie, wenn man eine Lösung derselben in den Mund nimmt, die innere Bedeckung desselben zusammenschnüren, dass sie die Lösungen von Leim und Eiweissstoff fällen, dass sie sich mit mehreren thierischen Geweben vereinigen, vorzüglich mit der Fleischfaser und solchen Häuten, welche beim Kochen in Leim verwandelt werden, z. B. der Haut, welche in dieser Verbindung das wird, was wir gegerbt nennen, wovon diese Säuren ihren Namen haben. Sie vereinigen sich ferner mit Mineralsäuren zu Körpern, in welchen die Gerbsäure die Rolle einer Base spielt; sie sind sehr schwerlöslich, wenn ein Ueberschuss von Säure vorhanden ist, aber sie werden von Wasser leicht aufgelöst, wenn dieser Ueberschuss entfernt wird. Diese Unlöslichkeit in freien Säuren hat jedoch verschiedene Grade, und einige Verbindungen mit Säuren können sogar nicht gefällt werden. Die Gerbsäuren sind von den Chemikern lange *Gerbstoff (Tannin)* genannt worden. Deyeux war es, welcher zuerst die Aufmerksamkeit darauf leitete, Seguin erweiterte unsere Kenntnisse davon, und Proust gab die ersten Methoden an, ihn einigermassen rein zu erhalten.

Anfänglich nahm man an, dass der Gerbstoff in verschiedenen Pflanzen von verschiedener Natur sei, dass aber die vorkommenden Verschiedenheiten von eingemischten Substanzen herrührten. Aber eine solche Ansicht ist durch spätere Erfahrungen nicht bestätigt worden. Mehrere Chemiker haben nämlich die Gerbstoffe so betrachtet, als entständen sie aus der Vereinigung von Pflanzensäuren mit irgend einer Pflanzensubstanz, die zwar an und für sich nicht die Eigen-

schaft zu gerben besässen, sie aber dann durch die Vereinigung erhielten. Die Gründe zu dieser Vorstellung wurden davon hergenommen, dass ein Aufguss von gewissen Pflanzensubstanzen, welcher diese Eigenschaft nicht besitzt, und welcher also keine Fällung in einer Auflösung von Leim hervorbringt, durch Zusatz einer Säure diese Eigenschaft bekommt. Wenn aber dieses wirklich zutrifft mit Auflösungen von gerbsauren Erdarten und Alkalien, so hat man wahrscheinlich für eine Neubildung des Gerbstoffs gehalten, was nichts anderes war als eine Freiwerdung einer Gerbsäure aus ihrer Verbindung mit einer Base. Auch die Umstände, dass die Gerbstoffe gewisser Pflanzen die Eisenoxydsalze schwärzen und andere sie grün färben, hat man aus der Vereinigung im erstern Falle mit Gallussäure, im letzteren mit Catechusäure erklären wollen. Weiter unten aber werden wir sehen, dass diese Säuren aus den Gerbstoffen durch Einfluss der Luft gebildet werden, wobei die neugebildete Säure die Eigenschaften behält, den Eisenoxydsalzen eine gewisse Farbe zu ertheilen, gleich wie wir wissen, dass die Säure, welche sich aus der Meconsäure bildet, die Eigenschaft behält, Eisenoxydsalze roth zu färben. Gegenwärtig haben wir also allen Grund, die Gerbsäuren für selbstständige Säuren zu halten, welche durch Aufsaugung von Sauerstoff aus der Luft leicht zerstörbar sind, wobei sie zu einer Reihe neuer Gebilde Veranlassung geben, wie wir sie weiter unten werden kennen lernen, obgleich diese noch nicht mit der Aufmerksamkeit studirt worden zu sein scheinen, wie es die theoretische Wichtigkeit des Gegenstandes wirklich verdiente.

Den Namen Gerbstoff in Gerbsäure zu verändern hat neuerdings Pelouze mit so viel Gründen vorgeschlagen, dass ich mich berechtigt sehe, diesen Vorschlag anzunehmen. Da aber diese Säuren mehrere verschiedene Species umfassen, so müssen wir auch jede derselben besonders benennen können. Wie viele verschiedene Gerbsäuren im Pflanzenreich vielleicht vorkommen, ist noch nicht bekannt geworden. Ich werde hier nicht mehr als 4 beschreiben, nämlich: *Eichengerbsäure*, (*Acidum quercitannicum*), welche Eisenoxydsalze schwärzt, *Chinagerbsäure* (*Acidum cinchotannicum*), *Catechugerbsäure* (*Acidum mimo-*

tannicum), und **Kinogerbsäure** (*Acidum coccotannicum*), wovon die 3 letzten, obgleich sie unter sich sehr verschieden sind, doch darin mit einander übereinstimmen, dass sie Eisenoxydsalze grün färben. Die lateinischen Namen habe ich durch Hinzufügung eines Theils der Gattungsnamen Quercus, Cinchona, Mimosa und Coccoloba gebildet.

Nach Wahlenberg kommt die Gerbsäure vor: 1) in einigen perennirenden Wurzeln von jährigen Kräutern wie z. B. *Tormentilla erecta*, *Polygonum Bistorta*, *Lythrum Salicaria*; 2) in der Rinde der meisten Baumstämme und in den jungen Zweigen von Sträuchern und holzigen Pflanzen. Die Gerbsäure ist am reinsten in dem Holze, und bekommt gegen die Oberfläche der Rinde zu eine dem Extract-Absatz immer gleichartiger werdende Natur; 3) in den Blättern der Kräuter findet sie sich selten (*Saxifraga crassifolia* enthält jedoch dieselbe in Menge); dagegen aber findet sie sich in den Blättern der Bäume und Sträucher, z. B. der Eichen und Birken, bei welchen sie sich jedoch gegen den Herbst zu vermindert; in *Arbutus Uva ursi*, in *Vaccinium Myrtillus*, *Rhus Coriaria* u. a.; 4) in den Schaalen von Früchten und Saamen, so wie in deren Scheidewänden, wie z. B. in den Erlen- und Fichtenzapfen, in den Hülsen verschiedener Leguminosen, in der Schaale fleischiger Früchte, wie in den Vogelkirschbeeren, Hambutten, rothen Trauben u. a.; 5) in unreifen Früchten. Sie findet sich selten oder nie in Blumenblättern, (die Blüthe von *Punica Granatum* und die Rosen machen hiervon eine Ausnahme), im Fleische reifer Früchte oder Saamen und nicht in jährigen Pflanzen. Nach H. Davy's Versuchen erhält man folgende Mengen Extract und Gerbsäure aus 100 Th. der folgenden Pflanzen in trocknem Zustande:

	Extract.	Gerbsäure darin.
Galläpfel	37,5	26,4
Die weisse innere Rinde von alten Eichen	22,5	15
— von jungen Eichen	23,1	16
— vom Rosskastanienbaum	18,5	15,2
Gefärbte innere Rinde von Eichen	10,0	4
— vom Kastanienbaum	8,5	3
Ganze Eichenrinde	12,7	6,3
Ganze Rosskastanienrinde	11,0	4,3

	Extract.	Gerbsäure darin.
Ganze Ulmenrinde		2,7
Gewöhnliche Weide		2,2
Sumach von Sicilien	34,3	16,2
— Mallaga	32,5	16,4
Souchong-Thee	32,5	10
Grüner Thee		8,5
Catechu von Bombay		54,3
— aus Bengalen		48,1

Eichengerbsäure (*Acidum quercitannicum*).

Das ganze Geschlecht Quercus enthält eine Gerbsäure, welche sich ziemlich gleich zu sein scheint; sie findet sich da im Holze des Stammes und der Wurzel, in der Rinde und dem Laube und in der grössten Menge in jenen Auswüchsen, die sich auf den Blättern von *Quercus infectoria* durch den Stich von *Cynips quercusfolii* bilden und unter dem Namen der Galläpfel in den Handel kommen. (Die entsprechenden Auswüchse bei unseren Eichen enthalten nicht viel mehr Gerbsäure als das Blatt selbst, worauf sie sitzen). Man erhält die Eichengerbsäure am besten entweder aus den Galläpfeln, oder von der innern Seite der frischen Rinde unserer gewöhnlichen Eichen (*Q. Robur*). Man hat eine grosse Menge von Methoden zur Darstellung dieser Gerbsäure angegeben, von denen jedoch selten eine sie richtig rein geliefert hat. In den Galläpfeln ist sie durch sehr wenige fremde Substanzen verunreinigt, und man kann das Galläpfelextract selbst als eine ziemlich reine Gerbsäure betrachten, die verunreinigt ist durch Gallussäure, die sich mit wasserfreiem Alkohol ausziehen lässt, durch einige Salze mit Kalkerde oder Kali zur Basis, gebunden entweder an Gallussäure oder an Gerbsäure selbst, und endlich durch eine in Wasser schwer lösliche dunkelbraune Substanz, gebildet durch Einwirkung der Luft und auf Kosten der Gerbsäure, sowohl während des Eintrocknens der Galläpfel, als auch nachher bei der Abdampfung des Extracts.

Man erhält die Gerbsäure frei von andern in den Galläpfeln befindlichen Substanzen durch Behandlung mit Aether, welcher die letzteren ungelöst zurücklässt; aber man erhält

weniger und nicht völlig so reine Säure, wenn die löslichen Bestandtheile der Galläpfel zuvörderst mit Wasser ausgezogen werden und das abgedunstete wässrige Extract hierauf mit Aether behandelt wird, weil die Gerbsäure während der Behandlung mit Wasser und in Berührung mit Luft eine gleichförmig fortfahrende Veränderung erleidet. Man zieht daher die Gerbsäure am besten aus den gepulverten Galläpfeln unmittelbar mit Aether aus, und die Extraction, welche zuerst von Pelouze angewandt worden ist, geschieht auf folgende Weise: In einem Apparat, wie er Tab. I Fig. 15 abgebildet worden ist, der aus einem sehr verlängerten Scheidetrichter besteht, welcher mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen und selbst in die Flasche A eingeschliffen ist, wird ein kleiner Stöpsel von Baumwolle in die untere Oeffnung desselben gelegt, und er alsdann zur Hälfte mit Galläpfelpulver angefüllt, welches man gelinde zusammendrückt. Nun wird der Trichter mit Aether angefüllt, welcher vorher nicht mit Chlorcalcium behandelt sein darf, weil er wasserhaltig sein muss. Der Apparat wird, so vorgerichtet, mit nicht luftdicht verschlossenen Fugen sich selbst überlassen. Der Aether durchdringt dann langsam das Galläpfelpulver und bildet eine gesättigte Auflösung, welche allmälig in die Flasche abtropft, indem sie durch neuen Aether verdrängt wird, und nach 24 Stunden findet man in der Flasche 2 Lagen von Flüssigkeit angesammelt. Man giesst den Trichter noch einmal voll mit Aether und lässt ihn auf dieselbe Weise wieder hindurchgehen, und fährt damit so lange fort, als man noch Vermehrung des Volums der schwereren Lage bemerkt.

Wenn man keinen so beschaffenen Apparat, wie Fig. 15 vorstellt, hat, so kann man sich ihn für diesen Zweck leicht aus einem etwas weiten Glasrohr machen, welches 18 Zoll lang genommen, an dem einen Ende zugespitzt und an dem andern Ende zu einer Kugel mit Flaschenhalse ausgeblasen wird, so dass sie verkorkt werden kann, Tab. I Fig. 16. Man verstopft die untere Oeffnung mit ein wenig Baumwolle, füllt die Röhre halb voll mit Galläpfelpulver und hierauf mit Aether an, verschliesst die Oeffnung lose mit einem Kork, stellt die Spitze der Röhre über die Oeffnung einer passenden Flasche und lässt die Lösung allmälig abtropfen; übrigens ist das Verfahren eben so, wie vorhin erwähnt worden ist.

Die zwei Flüssigkeiten, welche sich in der Flasche angesammelt haben, können nicht mit einander gemischt werden. Die obere ist ungefärbt und fast blosser Aether, enthält aber doch etwas Gerbsäure und Gallussäure. Im Ganzen genommen ist sie eben nicht näher untersucht worden. Die schwere Flüssigkeit enthält dagegen die Gerbsäure, ihre Farbe zieht sich ein wenig ins Gelbe, und hat die Consistenz eines Syrups. Sie wird von Gerbsäure gebildet, die mit Wasser und Aether verbunden ist und wegen ihres Wassergehalts nicht mehr Aether aufzunehmen vermag, welches Wasser auch die Ursache der Abscheidung von dem aufschwimmenden Aether ist. Aus dieser Ursache muss man auch einen Aether anwenden, welcher noch Wasser enthält, weil man sonst die Gerbsäure durch die ganze Aetherportion vertheilt erhalten würde. Die syrupsdicke Flüssigkeit wird abgetrennt, und ein Paar mal mit reinem Aether abgespült und hierauf eingetrocknet, entweder in gelinder Wärme oder gänzlich im luftleeren Raume. Beim Fortgehen des Aethers und des Wassers bläht sie sich auf, und hinterlässt eine schwammige, poröse, krystallinische, glänzende Masse, welche aber doch keine Krystalle enthält. Man erhält sie, mit Sorgfalt bereitet, farblos, gewöhnlich aber zieht sie sich ein wenig in's Gelbe. Sie ist nun reine Gerbsäure, wovon die Galläpfel 35 bis 40 pCt. ihres Gewichts enthalten.

Obgleich die andern Methoden die Gerbsäure nicht so vollkommen rein liefern, wie die vorhergehende, so verdienen sie doch gekannt zu werden, weil das Product, welches sie liefern, mehrentheils reine Gerbsäure ist, nur etwas gefärbt durch die auf Kosten der Luft gebildete, gelbfärbende Substanz.

a) Man bereitet eine kalte Infusion von zerstossenen Galläpfeln, seiht dieselbe und sättigt sie sehr nahe, aber nicht völlig, mit kaustischem Ammoniak; wird das Sättigen überschritten, so setzt man noch so viel Infusion zu, bis die Flüssigkeit auf freie Säure reagirt. Sie wird dann so lange mit einer Auflösung von Chlorbarium vermischt, als sich noch ein Niederschlag bildet, und dann in einer vollen und verkorkten Flasche klären gelassen. In offnen Gefässen wird die in der Flüssigkeit zurückgebliebene gelläpfelsaure Baryterde grün und setzt einen grünen Niederschlag ab. Das Klare wird abgegossen, und die Ver-

bindung von Gerbsäure mit Baryterde auf ein Filtrum genommen und mit kaltem Wasser gewaschen, wobei sie gewöhnlich etwas grün wird und sich ein Theil auflöst, weil dieses Salz in Wasser ein wenig auflöslich ist. Der Niederschlag wird hierauf in Essigsäure aufgelöst, die eine durch Einfluss der Luft auf das Barytsalz neugebildete graugrüne Materie zurücklässt. Die Auflösung wird filtrirt und mit Bleiessig vermischt, der einen gelblichen, beim Waschen graugrün werdenden Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag wird, noch feucht und in Wasser zerrührt, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

b) Eine warme und concentrirte Galläpfelinfusion wird durch grobes Leinen geseiht und die Masse nachher noch ausgepresst. Die trübe, durch Filtriren nicht klar werdende Flüssigkeit wird mit ganz weniger verdünnter Schwefelsäure versetzt und sogleich umgerührt, wobei sich ein geringer Niederschlag bildet, der die Substanzen umschliesst, wodurch die Flüssigkeit unklar war; und nun lässt sie sich leicht filtriren. Sie wird darauf mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali vermischt, so lange als noch etwas niederfällt. Ein Ueberschuss von Alkali lösst das Gefällte wieder auf. Der weisse Niederschlag, welcher eine Verbindung von Gerbsäure mit Kali ist, wird auf's Filtrum genommen und mit kaltem Wasser gewaschen, je kälter um so besser, weil er in Wasser um so auflöslicher ist, je wärmer es ist. Dabei bleiben Galläpfelsäure, möglicherweise auch Gummi und andere Extractivstoffe aufgelöst. Der ausgewaschene Niederschlag wird in kochendheisser verdünnter Essigsäure aufgelöst und die Flüssigkeit erkalten gelassen, wobei sich eine mit Essigsäure verbundene Absatz-Materie niederschlägt. Die Auflösung wird hierauf mit basisch essigsaurem Bleioxyd behandelt und der dadurch entstandene Niederschlag, wie oben, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Man erhält hierbei eine wasserklare Auflösung von einem rein zusammenziehenden Geschmack, die man von dem Schwefelblei abfiltrirt und im luftleeren Raum über kohlensaurem Kali verdunstet, welches mit dem Wasser zugleich den Ueberschuss von Schwefelwasserstoffgas aufnimmt. Die Gerbsäure bleibt dann auf dem Glase in Gestalt einer durchsichtigen, zersprungenen, blassgelben und schuppigen Substanz

zurück, die sich mit Leichtigkeit und vollständig in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst, welche alle charakteristischen Eigenschaften der Galläpfelinfusion besitzt.

c) Eine warme und concentrirte Galläpfelinfusion wird mit ein wenig Schwefelsäure, auf die angeführte Weise, geklärt, filtrirt und mit concentrirter Schwefelsäure nach und nach in kleinen Antheilen versetzt. So lange die gefällte, anfangs weisse und flockige Masse nach einer Stunde zu einer gelben oder bräunlichen harzähnlichen Substanz zusammenbackt, fährt man mit dem allmäligen Zumischen von Schwefelsäure fort. Das Gefällte ist eine Verbindung von Gerbsäure und Schwefelsäure mit einer andern Substanz, deren Gegenwart der Verbindung Zusammenhang und das harzähnliche Ansehen giebt. Sobald der Niederschlag nach einstündigem Stehen nicht mehr zusammenhaftet, giesst man die Flüssigkeit davon ab und vermischt sie darauf mit concentrirter Schwefelsäure so lange als sie noch getrübt wird. Man erhält dann einen weissen oder wenig gelblichen Niederschlag, den man auf's Filtrum nimmt und mit Schwefelsäure von ungefähr gleicher Verdünnung als die Flüssigkeit hatte, woraus sich der Niederschlag absetzte, auswäscht; hierauf bringt man ihn auf Löschpapier und presst ihn zuletzt auch zwischen solchem so lange aus, als dieses noch feucht wird. Man hat nun eine Menge einer schwach gelblichen, von verdünnter Schwefelsäure feuchten Masse; man löst sie in kaltem Wasser auf, wovon sie mit Leichtigkeit und ohne Trübung zu einer gelben Flüssigkeit aufgenommen wird. Zu dieser setzt man nun, in kleinen Antheilen, fein geriebenes, reines kohlensaures Bleioxyd, so lange als noch Aufbrausen entsteht; sobald dieses aufgehört hat, lässt man sie mit etwas kohlensaurem Bleioxyd im Ueberschuss maceriren, bis dass die Auflösung eine saure Auflösung von Chlorbarium nicht mehr trübt, worauf man filtrirt und im luftleeren Raume verdunstet. Sobald alle Schwefelsäure aus der Auflösung entfernt ist, wird die Farbe sogleich dunkler gelb. — Der anfangs erhaltene harzige Niederschlag mit Schwefelsäure gibt ebenfalls Gerbsäure, wenn er in einer geringen Menge kochend heissen Wassers aufgelöst und dieses erkalten gelassen wird, wobei sich eine Materie absetzt, welche Schwefelsäure enthält und von gleicher Beschaffenheit zu sein scheint, wie

die in *b)* mit Essigsäure gefällte. Aus der filtrirten Auflösung, welche gleichwohl noch etwas davon aufgelöst enthält, bekommt man durch Behandlung mit kohlensaurem Bleioxyd eine nicht völlig reine Gerbsäure. Die Einmengung besteht aus Absatz-Materie; ob aber zugleich noch etwas Anderes darin enthalten sei, ist noch nicht durch Versuche ausgemittelt.

Noch andere Methoden zur Abscheidung der Gerbsäure können darin bestehen, dass man die Galläpfelinfusion mit essigsaurem Kupferoxyd oder mit weinsaurem Antimonoxydkali niederschlägt und den ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, oder dass man das Galläpfelextract auf die unten anzuführende Weise mit Aether behandelt. Die unmittelbaren Fällungen mit Blei- oder Zinn-Salzen sind in so fern unzuverlässig, als dadurch sehr viele andere Stoffe, die man als gegenwärtig vermuthen kann, mit niedergeschlagen werden.

Die Gerbsäure ist in ihrem reinen Zustande farblos. So findet sie sich in der Pflanze, und es ist wahrscheinlich, dass die gelbe Farbe, die sie nach dem Trocknen annimmt, eine Folge vom Einfluss der Luft ist, da die im luftleeren Raum eingetrocknete Gerbsäure in der Luft, und selbst in einer verkorkten Flasche, besonders unter dem Einflusse des Lichts, dunkler gelb wird. Sie hat keinen Geruch, schmeckt rein zusammenziehend ohne alle Bitterkeit und röthet das Lackmuspapier stark. In der Luft erhält sie sich ohne feucht zu werden und sie lässt sich mit der grössten Leichtigkeit zu Pulver reiben. Man hat sie noch nicht krystallisirt erhalten. Zwischen den Fingern gerieben erweicht sie nicht, wie das Galläpfelextract, und beim Erhitzen auf einem Platinlöffel knistert sie, schmilzt halb, bläht sich auf, verkohlt sich und entzündet sich mit einer glänzenden Flamme, worauf eine leicht verbrennbare Kohle zurückbleibt. Bei der Destillation gibt sie anfangs einen dicken Rauch und brennbare Gase, denen ein gelbliches Oel und ein Liquidum folgt, welches beim Erkalten in fast farblosen Krystallen anschiesst und aus einer Säure besteht, die ich weiter unten anführen werde, unter dem Namen Brenzgallussäure. In der Retorte hinterbleibt Kohle, wenn die Masse bis zum Glühen erhitzt worden war. Ist die Gerbsäure völlig rein und übersteigt die Temperatur nicht

215°, so wird sie, nach **Pelouze**, in Wasser, Kohlensäure und Brenzgallussäure, welche sich verflüchtigen, und in einen schwarzen, kohleähnlichen, sauren Körper, welcher in der Retorte zurückbleibt, verwandelt. Ammoniak findet sich nicht in bemerkbarer Menge unter den Destillationsprodukten. Einige Chemiker geben an, dass es sich bilde, haben aber dann gewiss eine unreine Gerbsäure angewendet.

Die Gerbsäure löst sich leicht und ohne Rückstand in *Wasser* auf, kann aber aus ihrer etwas concentrirten Auflösung durch Salze, welche darin aufgelöst werden, gefällt werden, wie z. B. durch salpetersaures, schwefelsaures oder essigsaures Kali, Chlorkalium und Chlornatrium u. s. w. Aber dabei hat die gefällte Säure öfters etwas von der Basis der Salze aufgenommen. Auch wird sie von Alkohol gelöst, allein nicht ohne Hülfe von Wärme in wasserfreiem Alkohol. Auch von *Aether* von 0,72 wird sie aufgelöst. Letztere Auflösung ist farblos und hinterlässt nach dem freiwilligen Verdunsten die Gerbsäure gesprungen, und fast farblos und durchsichtig zurück. Bisweilen zeigen sich darin Spuren einer weissen Substanz, deren Menge äusserst geringe ist, und die sich beim Uebergiessen der Gerbsäure mit wenig Wasser nicht auflöst. In diesem Zustande ist die Gerbsäure wahrscheinlich in dem höchsten Grad von Reinheit, in dem man sie darstellen kann. Wird die Gerbsäure mit Aether übergossen, so backt sie etwas zusammen, und hinterlässt gewöhnlich einen flüssigen, gelbbraunen, in Aether unauflöslichen Rückstand von gefärbter Gerbsäure, die sich nun nicht vollständig in Wasser auflöst. Dies findet auch mit der im luftleeren Raum verdunsteten statt. Wird trocknes Galläpfelextract mit Aether übergossen, so löst dieser Gallussäure und farblose Gerbsäure auf, und lässt man ihn freiwillig verdunsten, so sieht man die Krystalle der Säure in der durchsichtigen eingetrockneten Masse von farbloser Gerbsäure. Wird das Extract mehrere Male nach einander mit kleinen Mengen Aethers ausgezogen, so erhält man zuletzt völlig farblose Gerbsäure, die keine Galläpfelsäure mehr enthält.

Wird die Gerbsäure mit einem mit Wasser gesättigten Aether übergossen, so nimmt sie das Wasser aus dem Aether auf, und zerfliesst zu einer solchen syrupsdicken Flüssigkeit,

wie man bei der Bereitung der Säure nach Pelouze's Methode erhält, und welche aus Aether, Gerbsäure und Wasser besteht. Dieses Verhalten erklärt den Verlauf der Operation. In *fetten* und *flüchtigen* Oelen löst sie sich nicht auf.

Eine Auflösung der Gerbsäure in reinem, luftleeren Wasser, kann, wenn sie vor Zutritt der Luft geschützt ist, lange aufbewahrt werden, ohne irgend eine Art von Zersetzung zu erleiden; sobald sie aber Gelegenheit bekommt, aus der Luft Sauerstoff zu absorbiren, beginnen darin Veränderungen. Pelouze hat gefunden, dass eine sehr verdünnte Lösung der Gerbsäure, welche dem Einfluss der Luft ausgesetzt wird, allmälig trübe wird und ein grauliches Sediment absetzt, dessen Hauptbestandtheil Gallussäure ist, welche daraus durch Auflösung in kochendheissem Wasser, woraus sie beim Erkalten anschiesst, erhalten werden kann. Während dieser Veränderung wird die Farbe der Flüssigkeit mehr und mehr gelbbraun; setzt man dagegen eine stärkere Lösung der Gerbsäure dem Sauerstoffgase über Quecksilber aus, so findet zwar keine Absorption des Gases statt, aber es wird in Kohlensäuregas verwandelt, während farblose Krystalle von Gallussäure in der Flüssigkeit anschiessen. Wird dagegen die Gerbsäure in der Wärme in einem offnen Gefässe abgedunstet, so erhält man eine braun gefärbte, gesprungene, undurchscheinende Masse, welche bei der Wiederauflösung in Wasser einen dunkelbraunen Rückstand hinterlässt. Bei jeder Auflösung und Abdunstung wird eine neue Portion dieses Rückstandes gebildet. Diese Veränderung in dem Verhalten und in der Farbe der Gerbsäure beruht auf einer Veränderung in der Zusammensetzung derselben, indem ein Theil davon in Absatz-Materie übergeht, die anfangs von noch unveränderter Gerbsäure aufgelöst gehalten wird, und sich dann in Verbindung mit einer gewissen Menge derselben niederschlägt. In diesem gefärbten Zustande befindet sich die Gerbsäure in der Galläpfel- oder Eichenrinde-Infusion, so wird sie von Baryterde und von Kali niedergeschlagen, und so ist ferner die Gerbsäure, welche von Schwefelsäure in einer harzähnlichen und zusammenbackenden, dunkelbraunen Masse niedergeschlagen wird. — Wird die gefärbte Gerbsäure, nach dem Fällen mit Bleioxydsalz, durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt, so löst sich nur die reine Gerbsäure in der Flüssig-

keit auf und die gefärbte bleibt mit dem Schwefelblei gemengt zurück, wovon sie sich theilweise vermittelst kochenden Wassers, aber noch besser mit Ammoniak, ausziehen lässt, welches dieselbe zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auflöst, die nach dem Abdampfen eine schwarzbraune, in Wasser wieder auflösliche, fast geschmacklose Substanz hinterlässt, welche die Leimauflösung nicht eher fällt, als bis eine Säure zugesetzt wird, wobei sich ein braunes, Leim enthaltendes Coagulum bildet. Die Gerbsäure hatte demnach mit der gefärbten schwer auflöslichen Substanz eine Verbindung gebildet, deren Bestandtheile von Alkali getrennt und aufgelöst werden, und deren Gerbsäure, bei der Sättigung des Alkali's durch eine Säure, ihre Eigenschaft, auf den Leim zu wirken, wieder erlangt.

Wird eine Auflösung von Gerbsäure mit *Chlorwasser* vermischt, oder in dieselbe Chlorgas geleitet, so wird sie dadurch braun, trübt sich und erleidet eine, der durch Abdampfen in der Luft bewirkten ähnliche Veränderung. Von einer geringen Menge Chlor wird blos Extract-Absatz, mit Chlorwasserstoffsäure verbunden, abgeschieden, während die Auflösung die Eigenschaften der Gerbsäure behält; mehr Chlor zerstört die Gerbsäure gänzlich.

Mit *Säuren* verbindet sich die Gerbsäure begierig und vor allen mit *Schwefelsäure.* Ich erwähnte, dass die Schwefelsäure zwei verschiedene Verbindungen in der Galläpfelinfusion hervorbringe. Die zuerst entstehende backt zusammen und wird beim Umrühren klebrig, zusammenhängend, und, nach einiger Ruhe, durchsichtig und gelbbraun. In kaltem Wasser geknetet wird sie anfangs oberflächlich unklar und löst sich sehr unbedeutend in Wasser auf, das dadurch einen rein zusammenziehenden Geschmack und eine gelbe Farbe bekommt. Nach öfter wiederholter Behandlung mit kaltem Wasser, bleibt zuletzt eine hellgraue, pulverige Materie zurück. In kochendheissem Wasser löst sie sich mit dunkelbrauner Farbe auf, und beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit, indem sich eine braune, pulverige Substanz absetzt, während eine weniger dunkel gefärbte Auflösung von schwefelsaurer Gerbsäure zurückbleibt. Von Alkohol wird sie leicht mit dunkelgelber Farbe aufgelöst, wobei ein geringer pulverförmiger Rückstand bleibt. Ich habe schon erwähnt,

dass diese Verbindung den Absatz der Gerbsäure enthält. Ein Beweis hiervon ist, dass, wenn man reine Gerbsäure in Wasser auflöst, die Auflösung langsam verdunsten lässt, und das, sich nicht mehr vollständig in kaltem Wasser auflösende gefärbte Extract in kochendem Wasser auflöst, und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, ein Niederschlag entsteht, welcher in wenigen Minuten eine bräunliche, zusammenhängende, der aus der Galläpfelinfusion erhaltenen ganz ähnliche Masse bildet. Die reine Gerbsäure verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer in Wasser leicht löslichen, aber in Schwefelsäure von einer gewissen Concentration unauflöslichen, flockigen, weissen oder etwas in's Gelbe ziehenden Masse, die, durch Pressen getrocknet, sich durch die stärkere Concentration der noch daran sitzenden Schwefelsäure in der Luft nicht schwärzt. Mit kohlensaurem Bleioxyd von der freien, nicht aber von der damit chemisch verbundenen Säure befreit, bildet diese Verbindung eine hellgelbe Auflösung, von stark und rein zusammenziehendem, nicht im Mindesten saurem Geschmack, die aber aus einer sauren Auflösung von Chlorbarium schwefelsaure Baryterde fällt, zum Beweis, dass sie Schwefelsäure enthält. In offner Luft abgedampft, wird sie nicht dunkler, und lässt eine gesprungene halb durchscheinende, weissgelbe Masse zurück, die sich nur durch den Mangel an völliger Durchsichtigkeit dem Ansehen nach von der reinen Gerbsäure unterscheidet. Sie fällt die Leimauflösung und ertheilt Auflösungen von Eisenoxydsalzen eine dunkelblaue Farbe. Wäre die Gerbsäure nichts Anderes, als eine chemische Verbindung eines eigenen Extractivstoffes mit einer Säure, die in Gallus-Gerbsäure Gallussäure wäre, so müsste die Schwefelsäure in dieser Verbindung die Gallussäure ausgetrieben haben, und die Verbindung die Eisenoxydsalze nicht mehr blau färben können. *Salpetersäure* fällt die Auflösung der Gerbsäure, aber der Ueberschuss, welcher erforderlich ist, um die Verbindung unauflöslich zu machen, fängt bald an, dieselbe mit Entwickelung von Stickstoffoxydgas zu zersetzen, wobei die Auflösung rothgelb wird. Nun mit kaustischem Ammoniak vermischt, schlägt sich eine zuerst röthliche, hernach graugrüne Materie nieder, die zuletzt braun wird. Bei fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure wird die Gerbsäure in Aepfel-

säure und Oxalsäure verwandelt. Aus einer Galläpfelinfusion fällt die Salpetersäure eine ähnlich beschaffene, harzartige Verbindung, wie die Schwefelsäure. Die Gerbsäure wird ferner gefällt von *Chlorwasserstoffsäure*, *Phosphorsäure* und *Arseniksäure*. Löst man etwas *Borsäure* mit Hülfe von Wärme in einer Auflösung von reiner Gerbsäure auf, so gesteht die ganze Masse beim Erkalten zu einer weissen Gallert, die nach völligem Eintrocknen eine voluminöse, schneeweisse Masse bildet, die sich so zart, wie der feinste Talk anfühlt. Alle diese Niederschläge sind Verbindungen der Gerbsäure mit der Säure, unauflöslich in einem Ueberschuss der fällenden Säure, allein auflöslich in reinem Wasser. In der Galläpfelinfusion erzeugen sie, wie die Schwefelsäure, zwei Niederschläge, von denen der erste, welcher die gefärbte Gerbsäure enthält, in Wasser schwer löslich ist und zusammenhängend wird. Die Verbindung der Phosphorsäure mit der Gerbsäure erfordert, um gefällt zu werden, einen grösseren Ueberschuss von Säure in der Flüssigkeit, als die der übrigen Mineralsäuren. Folgende Pflanzensäuren geben mit der Gerbsäure eine nicht fällbare Verbindung, nämlich: Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure und Milchsäure.

Die Zusammensetzung der Eichengerbsäure ist von mir, von Pelouze und von Liebig untersucht worden; ich habe das gerbsaure Bleioxyd analysirt, die beiden Andern die bei + 120° getrocknete Gerbsäure. Dabei sind folgende Resultate erhalten worden:

	Berzelius.	Liebig.	Pelouze.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,49	52,506	51,30	18	51,182
Wasserstoff	3,79	4,124	3,83	16	4,178
Sauerstoff	43,72	43,370	44,87	12	44,640

Die Sättigungscapacität ist 1/12 ihres Sauerstoffgehalts, oder 3,72. Bei Berechnung der relativen Anzahl von Atomen ist es keinem Zweifel unterworfen, dass die Atome des Sauerstoffs und Kohlenstoffs richtig ausfallen; über die Anzahl der Atome des Wasserstoffs aber herrscht noch einige Unsicherheit. Nach den weniger richtigen Atomgewichten, welche im Jahre 1813, als meine Analyse angestellt wurde, für die Berechnung zum Grunde gelegt wurden, glaubte ich in der Formel $C^{18}H^{18}O^{12}$ eine wahrscheinlich richtige Vor-

stellung von der Zusammensetzung der reinen Gerbsäure zu finden, besonders da wohl schwerlich zur Analyse eine Verbindung bereitet und zur Trockne gebracht werden kann, ohne dass die Gerbsäure darin nicht eine solche Veränderung erleidet, dass der Wasserstoff abnimmt und der Kohlenstoff zunimmt, wodurch also die Analysen immer etwas abweichen müssen von der wahren Zusammensetzung der Säure. Pelouze, welcher hierauf die Gerbsäure für sich und in einem noch unveränderten Zustande analysirt hat, leitet aus seiner Analyse dieselbe Zusammensetzungsformel ab. Aber Liebig machte darauf aufmerksam, dass in allen Analysen der Wasserstoffgehalt für die Formel durchaus zu gering ausgefallen sei, und dass 16 Atome Wasserstoff am nächsten mit dem Resultate übereinstimmten, welches er selbst bei der Analyse der Gerbsäure erhielt. Daneben zeigte Liebig, dass wenn Pelouze's Beobachtung, dass nämlich die Gerbsäure durch Sauerstoff sich in Gallussäure umändert, während dem das Sauerstoffgas ohne Raumverminderung in Kohlensäuregas verwandelt wird, richtig sei, die Gerbsäure nicht mehr als 16 Atome Wasserstoff enthalten könne, weil nur diese Atomzahl übereinstimme mit der Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure durch blose Entziehung von Kohlenstoff, während dagegen 18 Atome die Entfernung von 2 Atomen Wasserstoff verlangten, durch deren Vereinigung mit Sauerstoff eine bedeutende Raumverminderung des Sauerstoffs veranlasst werden müsse. Die Zusammensetzung der Eichengerbsäure muss also sein $C^{18}H^{16}O^{12}$, und ihr Atomgewicht ist 2695,71. Sie kann ausgedrückt werden mit $\overline{Qt}$. Die Abweichungen, welche in den Analysen gefunden werden, rühren ohne Widerrede von der Unmöglichkeit her, zur Analyse eine Gerbsäure anzuwenden, welche durch die Einwirkung der Luft nicht schon eine Veränderung erlitten hat.— In Rücksicht auf die Frage über den Wassergehalt der Gerbsäure, findet man aus den Analysen, dass sie entweder bei + 120° alles Wasser verliert, oder es auch in ihrem stark getrockneten Bleisalze behält. Pelouze hat die Verbindung der Gerbsäure mit Eisenoxyd und mit Antimonoxyd analysirt, und aus diesen dasselbe Atomgewicht erhalten, welches vorhin angegeben worden ist, und welches aus der Analyse des Bleisalzes folgt.

folgt. Es ist also wahrscheinlich, dass die Gerbsäure wasserfrei erhalten wird.

Die eichengerbsauren Salze werden entweder gar nicht oder höchst schwierig in Krystallen erhalten, und noch ist das Natronsalz das einzige, welches krystallisirt erhalten worden ist. Dies beruht theils auf der eigenen Ungeneigtheit der Säure, bestimmte Form anzunehmen, theils auf der grösseren Leichtigkeit, womit die Salze zersetzt werden, als die Säure allein. Die neutralen Salze schmecken wohl zusammenziehend, fällen aber nicht die Leimlösung, bevor nicht die Base mit einer andern Säure gesättigt worden ist. Die Gerbsäure gehört zu den schwächeren Säuren, aber sie fällt die Salze der meisten Metalle, z. B. des Silbers, Bleis, Zinns, Wismuths, Kupfers u. s. w., was wiederum beruht theils auf der Unlöslichkeit der neuen Verbindung in Wasser, theils auf der Eigenschaft der Gerbsäure, sich als eine Basis mit der Säure des Metallsalzes zu verbinden, und dadurch das abgeschiedene Metalloxyd zu substituiren. Das sicherste Reagens für die Salze der Eichengerbstoffsäure ist die Eigenschaft derselben, die Eisenoxydsalze mit schwarzer Farbe zu fällen, so wie, auf Zusatz einer freien Säure, die Leimlösung zu fällen. Beide müssen angewandt werden, weil die erste Eigenschaft auch den gallussauren Salzen angehört, aber nicht die letztere, welche sie jedoch mit anderen Gerbsäuren theilt. Die unlöslichen eichengerbsauren Salze mit ungefärbter Basis sind wohl eben so ungefärbt, aber sie werden durch Waschen und Trocknen von der Luft zersetzt, so dass sie am Ende braun werden. Die basischen gerbsauren Salze zeichnen sich besonders durch die Schnelligkeit, mit welcher sie die Veränderung auf diese Weise erleiden, aus.

Eichengerbsaures Kali, $\dot{K}\dot{Q}t$, bildet eine in Wasser schwer lösliche, weisse, pulverförmige Verbindung, die sich niederschlägt, wenn man eine nicht zu sehr verdünnte Gerbsäure-Lösung mit Kalihydrat, mit kohlensaurem oder mit zweifach-kohlensaurem Kali vermischt. Wird die Verbindung aus reiner Gerbsäure dargestellt und nach dem Auswaschen ausgepresst, so bildet sie eine weisse, erdige, an der Luft sich nicht verändernde Masse. In der geringsten Menge kochendheissen Wassers aufgelöst, gibt sie eine klare, gelbe

Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weissen, körnigen, gelatinösen Masse gesteht, welche nach freiwilligem Eintrocknen dieselbe weisse erdige Substanz zurücklässt. Wird sie in mehr Wasser aufgelöst, so bleibt die Auflösung beim Erkalten klar. Sie reagirt und schmeckt nicht alkalisch, sondern rein zusammenziehend, und auf einem flachen Gefässe von selbst verdunsten gelassen, gelatinirt sie bei einer gewissen Concentration, und hinterlässt endlich das Aufgelöste in seiner vorigen Beschaffenheit. Dies ist als neutrales gerbsaures Kali zu betrachten. Setzt man viel kaustisches oder kohlensaures Kali zu der neutralen Verbindung, so wird diese davon aufgelöst. Eine gewisse Menge Alkali bildet mit dem neutralen Salze eine gelbe Auflösung, die noch nicht bedeutend alkalisch, sondern zugleich bemerklich zusammenziehend schmeckt, und die nach dem Abdampfen ein gelbbraunes, durchsichtiges, gesprungenes, extractähnliches, in Wasser auflösliches basisches Salz hinterlässt. Ein dieses Verhältniss überschreitender Ueberschuss von Kali in der Flüssigkeit, verursacht Zersetzung beim Abdampfen in freier Luft, indem sich die Masse immer tiefer färbt. Wird das schwerlösliche neutrale Kalisalz mit einer Auflösung von Gerbsäure vermischt und mit Hülfe von Wärme darin aufgelöst, so setzt es sich wieder unverändert ab, und nach dem Abdampfen findet man, dass sich die Gerbsäure nach aussen gezogen und die neutrale Verbindung in der Mitte der Masse gelassen hat. Sie ist wenig oder nicht in Alkohol auflöslich, und kann dadurch von überschüssiger Gerbsäure gereinigt werden.

Eichengerbsaures Natron, $\dot{N}a\,\overline{Q}t$, ist eine weit leichter auflösliche Verbindung, die nur bei einer sehr starken Concentration der Gerbsäure-Auflösung Zeichen von Fällung verräth. So nahe wie möglich gesättigt und freiwillig verdunsten gelassen, hinterlässt sie eine grünlich graugelbe, halbkrystallinische Masse, an deren Rändern sich deutliche gelbe Krystallblätter bilden. Wird sie nun mit ein wenig kaltem Wasser behandelt, so löst sich ein Theil auf, und es bleibt ein dem Kalisalz ähnliches Salz unaufgelöst zurück. Wird dieses in kochendem Wasser aufgelöst und freiwillig verdunsten gelassen, so setzt es sich als ein weisses Pulver ab und ist vollkommen neutral. Das in kaltem Wasser auflösliche krystallinische Salz ist in Alkohol unauflöslich und

schmilzt darin beim Erhitzen. Es reagirt schwach alkalisch und fällt nicht die Leimauflösung, selbst nachdem eine Säure zugesetzt ist.

Eichengerbsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4 \bar{Q}t$. Mit Ammoniak verbindet sich die Gerbsäure unter gleichen Erscheinungen, wie beim Kali, so dass alles vom Kalisalz Angeführte auch vom Ammoniaksalz gilt. Man kann daher auch zur Abscheidung der Gerbsäure nach *b)* kohlensaures Ammoniak statt kohlensaures Kali anwenden.

Eichengerbsaure Baryterde, $\dot{B}a \bar{Q}t$, ist eine in kaltem Wasser sehr schwerlösliche Verbindung, die mit weisser Farbe niederfällt, wenn man eine warme Anflösung von gerbsaurem Kali oder Ammoniak zu einer Auflösung von Chlorbarium mischt. Von kochendheissem Wasser wird sie in grösserer Menge aufgelöst. Wird das niedergeschlagene Salz mit einer zur Sättigung der Base unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure vermischt, so löst sich in der Flüssigkeit eine, einem sauren Salz entsprechende Verbindung von Gerbsäure mit Baryterde auf. Die Auflösung ist gelb, schmeckt zusammenziehend und giebt nach dem Abdampfen einen extractähnlichen Rückstand. Sie wird sowohl von Schwefelsäure, als auch von Natron, in kleinen Mengen zugesetzt, gefällt, und in dem einen Falle ist der Niederschlag schwefelsaure, und in dem andern neutrale gerbsaure Baryterde. Von Baryterdehydrat, mit einer Gerbsäure-Auflösung vermischt, wird die Gerbsäure als ein basisches Salz ausgefällt. Strontianerde verhält sich zur Gerbsäure wie die Baryterde.

Eichengerbsaure Kalkerde, $\dot{C}a \bar{Q}t$. Mit Kalkerde, als Hydrat im Ueberschuss zugesetzt, wird die Gerbsäure aus ihrer Auflösung fast gänzlich zu einem unauflöslichen basischen Salze niedergeschlagen. Wird dieses mit Wasser ausgewaschen und hierauf mit Oxalsäure in der zur Sättigung der überschüssigen Basis hinreichenden Menge versetzt, so löst sich neutrale gerbsaure Kalkerde in der Flüssigkeit mit gelber Farbe auf. Abgedampft bleibt eine durchsichtige, gelbbraune, sowohl in Wasser als in Spiritus auflösliche Masse zurück. Wird eine, mit Ammoniak nahe neutralisirte, Galläpfelinfusion zu einer Auflösung eines neutralen Kalksalzes

gemischt, so entsteht ein Niederschlag von neutralem Salz, der sich beim Waschen wieder auflöst.

Eichengerbsaure Talkerde, $\dot{M}g\bar{Q}t$. Wird eine Auflösung von Gerbsäure mit Talkerdehydrat oder mit Magnesia alba digerirt, so färben sich diese gelb, indem sich eine basische, schwer auflösliche Verbindung bildet und die Flüssigkeit fast ganz ihren Gerbsäuregehalt verliert. Nimmt man hierzu Galläpfelinfusion, so wird die Flüssigkeit von gallussaurer Talkerde, die sich durch Einwirkung der Luft zersetzt, grün.

Mit den Hydraten der *eigentlichen Erden* verbindet sich die Gerbsäure leicht. Bei Gerbsäure im Ueberschuss bekommt man eine neutrale unauflösliche Verbindung und eine saure, die einen Antheil Erde aufgelöst enthält. Aus den neutralen und etwas concentrirten Auflösungen dieser Erden wird die Erde durch eine concentrirte Gerbsäure-Auflösung niedergeschlagen.

Mit allen *Metalloxyden* bildet die Gerbsäure schwer auflösliche Verbindungen, die entstehen, wenn in Wasser aufgelöstes gerbsaures Kali mit ihren Auflösungen vermischt wird; mehrere Metallsalze werden von freier Gerbsäure gefällt, wie z. B. die Salze von Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinnoxydul, Silberoxyd, Uranoxyd, Chromoxyd, den Quecksilberoxyden u. a., und die Hydrate aller dieser Oxyde nehmen, mit Auflösungen von Gerbsäure digerirt, dieselbe zu einer unauflöslichen Verbindung auf. Ich habe schon bei Abhandlung der meisten Metalle die Farbe genannt, mit der sie von Galläpfelinfusion gefällt werden, weil sie oft als ein Erkennungsmittel benutzt wird. Quecksilberchlorid wird von Gerbsäure nicht gefällt.

Am merkwürdigsten hierunter ist das Verhalten der Gerbsäure zu den Oxyden des Eisens, des Bleies und des Antimons.

Eichengerbsaures Eisen. Mit *Oxydulsalzen* gibt die Gerbsäure keinen Niederschlag. Werden sie sehr concentrirt mit einander vermischt, so entsteht ein weisses, gelatinöses Magma, das durch Verdünnung flüssig wird. Mit *Eisenoxyd* gibt die Gerbsäure eine in Masse schwarze Verbindung, welche die färbende Substanz in unserer gewöhnlichen Dinte ist. Wird eine sehr verdünnte Auflösung eines

Eisenoxydsalzes mit einer Auflösung von Gerbsäure vermischt, so entsteht eine durchsichtige, schön dunkelblaue Flüssigkeit, die nach einiger Zeit eine dunkle flockige Materie absetzt und dann dunkelgrün wird. Durch starke Verdünnung mit Wasser wird sie sogleich dunkelgrün, ohne etwas zu fällen.

Eichengerbsaures Bleioxyd. Ein saures Salz entsteht durch Fällung einer Gerbsäure-Auflösung mit neutralem essigsauren Bleioxyd. Der Niederschlag ist weiss, dunkelt aber an der Luft, und muss, wenn er weiss bleiben soll, nach dem Auspressen im luftleeren Raum getrocknet werden. Wird diese Verbindung mit Wasser gekocht, so löst sich völlig bleifreie Gerbsäure auf, mit Hinterlassung einer neutralen, durch Wasser nicht weiter zersetzbaren Verbindung $= \dot{Pb}\bar{Q}t$. Mit kaustischem Ammoniak übergossen, wird sie schleimig und von Farbe dunkler, giebt aber, nach Verbrennung des abgeschiedenen Salzes, einen gleichen Rückstand von Bleioxyd, wie das neutrale Salz. Dieses enthält 34,21 pCt. Bleioxyd, oder 100 Th. Gerbsäure verbinden sich mit 52 Th. Bleioxyd. Ein basisches Salz erhält man, wenn eine Auflösung von Gerbsäure, oder besser von gerbsaurem Kali, mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt wird. Der Niederschlag ist weiss und wird beim Waschen gelblich, in's Grüne ziehend. — Wird eine Infusion von Galläpfeln mit Mennige digerirt, so wird die Gerbsäure ausgefällt, und befindet sich dann dem grössten Theile nach im Zustande von Extractabsatz oder braun gefärbter Gerbsäure.

Eichengerbsaures Antimonoxyd, $\ddot{Sb}\bar{Q}t^3$, erhält man, wenn eine Auflösung von Gerbsäure mit weinsaurem Antimonoxydkali vermischt wird, wodurch ein Niederschlag entsteht. Die Merkwürdigkeit bei diesem Niederschlage liegt eigentlich darin, dass nicht alle Gerbsäurearten die Eigenschaft haben, das Antimonoxydsalz zu fällen, was also ein Unterscheidungsmittel für dieselben abgiebt. Wird eine Auflösung von weinsaurem Antimonoxydkali mit Gerbsäure gefällt, so entsteht auf der einen Seite gerbsaures Antimonoxyd, welches niederfällt, und auf der andern tritt die Gerbsäure in die Stelle des Antimonoxyds in Verbindung mit dem sauren weinsauren Kali, so dass sich kein Cremor tartari, sondern ein der Ver-

bindung der Borsäure mit diesem sauren Salze analoges Salz bildet. Dieses Salz fällt die Leimauflösung, welche ihm seine Gerbsäure entzieht, wie grossen Ueberschuss es auch noch von unausgefälltem Antimonsalz enthält. Fällt man das Antimonsalz mit Galläpfelinfusion, so bleibt die Gallussäure statt eines Antheiles Gerbsäure, in Verbindung mit dem Kalisalz. Ist das Antimonsalz im Ueberschuss zugesetzt, so schlägt kohlensaures Kali gerbsaures Antimonoxyd nieder, und die jetzt weinsaures und gallussaures Kali enthaltende Flüssigkeit wird nach einigen Stunden dunkelgrün. Die Verbindung von Gerbsäure mit saurem weinsauren Kali hält einen Antheil Antimonoxyd zurück, den ein Ueberschuss von Gerbsäure nicht abzuscheiden vermag. Wird die schwach gelb gefärbte Auflösung abgedampft, so setzt sich ein Salz in schiefen rhombischen Tafeln ab. Alkohol zersetzt dasselbe und scheidet ein Salz in glänzenden Schuppen ab, welches Weinsäure, Antimonoxyd und Kali, so wie auch Gerbsäure enthält; denn seine Auflösung trübt schwach die Leimauflösung. Dieses Salz ist in Wasser schwer auflöslich, woraus es beim Erkalten in kleinen glänzenden Schuppen anschiesst. Das vom Alkohol aufgelöste Salz macht die Hauptmenge aus. Es enthält kein Antimonoxyd, fällt die Leimauflösung stark, und gibt nach dem freiwilligen Abdampfen einen hellgelben Syrup, der nicht anschiesst und ohne Rückstand verbrennt. Es ist eine Verbindung von Weinsäure mit Gerbsäure, welche, nach Ausfällung der Gerbsäure durch nasses Goldschlägerhäutchen, eine Flüssigkeit hinterlässt, aus der nach dem Abdampfen und nach dem Zusatz von etwas kohlensaurem Kali Weinstein erhalten werden kann. Gerbsaures Antimonoxyd wird in Gestalt eines weissen Magma's gefällt. Beim Waschen mischt es sich mit dem Wasser zu einer Milch und geht mit durch das Filtrum. Es löst sich dabei in geringem Grad in Wasser auf, die Auflösung ist schwach gelblich, klärt sich langsam und lässt beim Abdampfen einen halbdurchsichtigen Firniss auf dem Glase zurück. Der getrocknete Niederschlag ist weissgrau und pulverförmig. Wird gerbsaures Antimonoxyd mit Schwefelwasserstoff behandelt, so wird die Gerbsäure frei, die sich mit dunkelgelber Farbe in Wasser auflöst, und es bleibt orangerothes Schwefelantimon zurück.

Diese Gerbsäure fällt die Auflösungen von Stärke, von Pflanzeneiweiss, von Pflanzenleim. Sie fällt Eiweiss, Thierleim und verbindet sich mit einem grossen Theil von animalischen Stoffen, wie z. B. mit dem Gewebe der Haut, mit dem Zellgewebe, der Muskelfaser, den Membranen und allen Arten von Aponeurosen, welche sie nach und nach aus ihrer Auflösung aufnehmen, worin nachher nur die mit der Gerbsäure vermischt gewesenen Stoffe zurückbleiben.

Die Eichengerbsäure wird zur Dinte und schwarzen Farbe in der Färberei, wozu man sich der Galläpfelinfusion bedient, so wie zum Gerben, wozu man sie aus der Eichenrinde auszieht, allgemein angewendet. Man hat den Vorschlag gemacht, zu letzterem Endzwecke Extract aus Eichenrinde anzuwenden, das an Ort und Stelle, wo die Rinde gewonnen wird, bereitet ist, wodurch der kostbare Transport einer voluminösen Waare vermieden werden könnte. Es ist indessen noch nicht ausgemacht, ob nicht durch Einmengung der Luft bei der Extract-Bereitung die so gewonnene Gerbsäure Eigenschaften bekomme, die auf die Beschaffenheit der damit gegerbten Häute einen nachtheiligen Einfluss haben. Die Gerbsäure wird auch in der Heilkunde als ein kräftig stärkendes und zusammenziehendes Mittel gebraucht.

Von eisenschwärzenden Gerbsäurearten werden im Uebrigen sehr viele, in den Künsten angewendet. wie z. B. von *Rhus coriaria*, Sumach genannt, von *Arbutus Uva ursi*, *Vaccinium Myrtillus*, von Vogelkirschen-, Erlen- und Birken-Rinde; wobei sie in den meisten Fällen vollkommen so wie die Eichengerbsäure wirken; aber in wiefern zwischen ihren chemischen Eigenschaften im Uebrigen Verschiedenheiten stattfinden, ist noch nicht untersucht worden.

Gallussäure (*Acidum gallicum*).

Diese Säure wird durch den Einfluss der Luft aus der Eichengerbsäure gebildet. Sie ist von Scheele entdeckt worden, welcher sie in einer Galläpfelinfusion auskrystallisirt fand, welche einige Zeit sich selbst überlassen gewesen und unterdessen geschimmelt war. Scheele schloss aus seinen Versuchen, dass die Gallussäure in den Galläpfeln fertig gebildet, aber darin mit einer schleimigen Substanz verbunden sei, welche ihre Krystallisation verhindere, und welche wäh-

rend des Schimmelns der Galläpfelinfusion zerstört werde. Als Grund dieser Vermuthung führt er an, dass die Gallussäure aus zerstossenen Galläpfeln durch Sublimation erhalten werden könne. Spätere Versuche von Pelouze haben jedoch dargethan, dass die Galläpfel wenig andere Gallussäure enthalten, als die geringe Menge, welche sich auf Kosten der Gerbsäure während des Trocknens frisch eingesammelter Galläpfel darin bildet. Sie soll jedoch vorkommen in den Säften einiger Pflanzen, z. B. in *Cytisus hypocystis*, in den Blumen der *Arnica montana*, in den Saamen von *Veratrum sabadilla*, in den Wurzeln von *Helleborus niger*, *Veratrum album*, *Colchicum autumnale*, *Eucalyptus ipecacuanha*, in der Rinde von *Strychnos nux vomica* (*Cortex angusturae spuriae*) u. s. w., wenn man anders nicht bei der Aufsuchung derselben in so fern irre geführt worden ist, als sie sich als Product der Zerstörung der Gerbsäure gebildet hat. Scheele's Erfahrung, dass sie durch Sublimation aus den Galläpfeln erhalten wird, war in sofern ein Irrthum, als die so erhaltene sublimirte Säure nicht Gallussäure, sondern eine durch den Einfluss der Wärme aus der Gerbsäure neugebildete und davon verschiedene Säure ist.

Die vielen Vorschriften, welche man zur Ausziehung der Gallussäure aus Galläpfeln gegeben hat, geben, mit Ausnahme von Scheele's Bereitungsweise, so verschiedene Resultate, dass was dem Einen glückte, dem Andern gänzlich misslang. Die Ursache hiervon bestand in dem Irrthum, dass man glaubte, die Gallussäure sei in den Galläpfeln enthalten, während sie eigentlich erst durch Zerstörung der Gerbsäure gebildet werden muss. So schrieb z. B. Richter vor, man solle die Galläpfel mit Wasser ausziehen, zur Trockne verdunsten, und die trockne Masse mit wasserfreiem Alkohol behandeln, welcher die Gallussäure mit Hinterlassung von Gerbsäure ausziehe. Nach dieser Vorschrift habe ich nur eine Spur von Gallussäure erhalten. Man sieht hier leicht ein, dass Richter sich eines alten Galläpfelextracts bedient habe, worin die Gallussäure in hinreichender Menge gebildet worden war, um die Operation zu belohnen. Aus demselben Grunde missglücken auch andere Methoden, wenn man der Gallussäure wenig Zeit zur Bildung lässt. Davy z. B. gab an, die Gallussäure mit kohlensaurem Baryt aus der Gall-

äpfelinfusion zu fällen und sauren, gerbsauren Baryt in der Flüssigkeit aufgelöst zu erhalten, oder die Gerbsäure mit aufgeweichter Ochsenblase oder mit einem Stück frischer und wohlgewaschener Haut auszufällen, wobei die Gallussäure in der Lösung zurückgehalten würde. So oft die Flüssigkeit alt genug ist, um Gallussäure zu enthalten, erhält man sie auf diese Weise; aber aus einer frisch bereiteten Infusion erhält man durchaus nicht so viel, dass es der Mühe werth wäre.

Die einzige zuverlässige Methode, diese Säure zu bereiten, besteht darin, dass man eine Galläpfelinfusion sich allmälig, z. B. Monate lang, bei einer Temperatur von 15 bis 20°, am besten im Sommer durch den Einfluss der Luft verändern lässt, ohne dass sie austrocknen kann. Dabei schimmelt sie gewöhnlich zugleich, aber die Schimmelhaut, welche sie bedeckt, kann von Zeit zu Zeit weggenommen werden. Allmälig schiesst daraus die Säure in bräunlichen oder grauen Krystallen an, welche durch erneuerte Auflösung in kochendem Wasser und Umkrystallisirung farblos erhalten werden.

Braconnot gibt folgendes Verfahren an. Man befeuchtet Galläpfelpulver mit Wasser und lässt die Masse einen Monat lang bei einer Temperatur zwischen + 20° und 25° stehen, indem man sie so oft von Neuem befeuchtet, als sie auszutrocknen anfängt. Sie quillt auf und bedeckt sich mit Schimmel. Man presst sie alsdann aus, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt und presst die Masse aus. Beim Erkalten dieser Lösung setzt sich die Gallussäure in graugelben Krystallen ab. Diese kocht man mit 8 Th. Wasser und ⅙ Thierkohle, worauf die Flüssigkeit beim Erkalten farblose Krystalle liefert.

Die so gereinigte Gallussäure krystallisirt aus einer in der Siedhitze gesättigten Auflösung beim langsamen Erkalten in langen, seidenglänzenden Nadeln. Sie ist ohne Farbe und Geruch, schmeckt aber säuerlich zusammenziehend. Bei + 120° verlieren diese Krystalle 9,45 pCt. Wasser. Die zurückbleibende wasserfreie Säure wird bei + 210° zersetzt und in Brenzgallussäure, von welcher unten die Rede sein wird, verwandelt. Bei einer Temperatur, welche nicht + 210° erreicht, schmilzt sie, nach Braconnot, und wird bräunlich. Beim Erkalten erstarrt sie wieder zu einer krystallinischen Masse,

welche grösstentheils unveränderte Gallussäure ist, aber die braune Substanz, welche sich darin bildet, hat nach der Auflösung die Eigenschaft, die Leimlösung zu fällen. In wiefern sie mehr mit der Gerbsäure übereinstimmt, ist noch nicht untersucht worden.

Die Gallussäure bedarf, nach Braconnot, gegen 100 Theile kalten Wassers, um aufgelöst zu werden, aber sie wird schon von 3 Theilen kochenden aufgelöst. Sie wird von Alkohol leichter als von Wasser aufgelöst, in Aether aber ist sie schwer löslich. Die Lösung der Gallussäure in Wasser erhält sich zwar unverändert, wenn sie vor Luftzutritt geschützt ist, bei Zutritt derselben aber wird sie zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich, schimmelt, und setzt eine schwarzbraune Masse ab. Durch Salzbilder wird sie sogleich zersetzt. Sie reducirt Gold aus der Lösung des Chlorgoldes, wobei die Flüssigkeit braun wird. Sie fällt zwar nicht sogleich eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, nach einer Weile aber wird metallisches Silber ausgeschieden, und die Flüssigkeit färbt sich braun. In concentrirter Schwefelsäure wird die Gallussäure mit Purpurfarbe aufgelöst, durch Wasser aber wieder unverändert ausgefällt. Wird diese Auflösung erhitzt, so verwandelt sich die Gallussäure in ein braunes Pulver, aber die Schwefelsäure behält ihre Purpurfarbe. Dieses braune Pulver gleicht dem Humus. Durch Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt. Die Gallussäure schwärzt die Eisenoxydsalze, gleich wie die Eichengerbsäure, dagegen aber fällt sie nicht die Lösung von Leim oder Eiweiss.

Die Gallussäure ist zuerst von Pelouze und hierauf von Liebig analysirt worden, und von beiden mit einem gleichen Resultate. Pelouze verbrannte die bei +120° getrocknete Säure, so wie auch das neutrale gallussaure Bleioxyd, durch dessen Analyse auch die Sättigungs-Capacität der Säure bestimmt worden ist. Er fand:

	Die Säure allein.	Die Säure im Bleizalze.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,10	49,56	7	49,89
Wasserstoff	3,64	3,70	6	3,49
Sauerstoff	46,24	46,74	5	46,62

Ihr Atom, welches mit $\overline{G}$ ausgedrückt werden kann, wiegt 1072,64, ihre Sättigungs-Capacität ist $=9,35$, und be-

trägt ⅓ ihres Sauerstoffgehalts. Die krystallisirte Säure ist $= \bar{G} + \dot{H}$. — Nachdem nun die Zusammensetzung der Gallussäure angegeben worden ist, wird es leicht sein, den Verlauf ihrer Bildung aus Eichengerbsäure zu erklären. Ein Atom der letzteren bildet nämlich durch Verlust von 4 Atomen Kohlenstoff zwei Atome Gallussäure, wie das folgende Schema zeigt:

1 Atom Gerbsäure	$18C + 16H + 12O$
2 Atome wassersaltige Gallussäure .	$14C + 16H + 12O$
	gehen 4C ab,

welche das Sauerstoffgas ohne Raumveränderung in Kohlensäuregas verwandeln. Ein Atom Gerbsäure absorbirt also 8 Atome Sauerstoff, und erzeugt damit 2 Atome Gallussäure und 4 Atome Kohlensäure. Inzwischen ist hierbei die Bemerkung zu machen, dass, ebenso wie bei der Bildung der Komensäure aus der Mekonsäure, 2 Zersetzungsprozesse gleichzeitig vorgehen können, ohne von einander abhängig zu sein. Auf einem solchen gleichzeitigen Prozess beruht wahrscheinlich die Bildung des dunkelen Absatzes und die dunkele Farbe der Flüssigkeit.

Die Gallussäure bildet eigenthümliche Salze, die sich auszeichnen durch dieselbe Neigung zur Zersetzung in freier Luft, wie die gerbsauren Salze, welche im Ganzen durch die Einwirkung der Luft dasselbe Endresultat hervorbringen. In neutraler und trockner Gestalt können sie unverändert aufbewahrt werden, und bei einem sehr geringen Ueberschuss von freier Gallussäure, in der Auflösung derselben können sie gefällt oder krystallisirt erhalten werden, ohne dass sie sich färben. Der geringste Ueberschuss einer Basis aber, besonders wenn diese alkalisch ist, veranlasst eine anfangende Zerstörung der Säure, deren Farbe dabei mehrere Abstufungen von Gelb, Grün, Roth und endlich Braun durchgeht, wovon vermuthlich eine jede eine besondere neu entstandene Verbindung anzeigt. Dabei wird Sauerstoffgas aus der Luft mit grosser Schnelligkeit und auf Kosten des Kohlenstoffs der Gallussäure absorbirt, und diese Absorption fährt fort, bis entweder das Alkali mit Kohlensäure gesättigt, oder die Gallussäure völlig in eine schwarzbraune Substanz verwandelt worden ist, welche sich mit dem Alkali vereinigt und daraus

durch Säuren gefällt werden kann. Durch einen genau getroffenen Ueberschuss von Kalihydrat kann man die Farbenveränderungen einhalten, zwar nicht bei der grünen, wohl aber bei der rothen, so dass die rothe Verbindung mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt werden kann, wobei oft ein schön rother Niederschlag erhalten wird, dessen Farbe sich leicht verschlechtert und beim Trocknen in der Luft in's Braune übergeht. Man pflegt sich der Eigenschaft der Gallussäure, grüne Verbindungen zu geben, als Reactionsprobe für Alkalien in Mineralwassern auf die Weise zu bedienen, dass man dem zu untersuchenden Wasser eine kleine Menge freier Gallussäure beimischt, und hierauf sich selbst überlässt; war nun das Wasser alkalihaltig, so hat die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen. Man weiss noch nicht, ob sich die Gallussäure in mehr als einem Verhältnisse mit Basen vereinigt, und im Allgemeinen sind die gallussauren Salze weniger untersucht, als die Salze von manchen andern später entdeckten Säuren.

Gallussaures Kali, $\dot{K}\,\bar{G}$, *gallussaures Natron*, $\dot{Na}\,\bar{G}$, und *gallussaures Ammoniak*, $NH^4\,\bar{G}$, sind alle drei leichtlöslich und müssen im luftleeren Raume zur Trockne abgedunstet werden, wenn man sie ungefärbt erhalten will. Ob sie dabei in Krystallen erhalten werden können, ob das Ammoniaksalz dabei ein saures wird, u. s. w., ist noch nicht durch Versuche dargethan worden. *Gallussaure Baryterde* $\dot{Ba}\,\bar{G}$, *gallussaure Strontianerde*, $\dot{Sr}\,\bar{G}$, und *gallussaure Kalkerde*, $\dot{Ca}\,\bar{G}$, werden bei einem kleinen Ueberschuss der Säure in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Ein Ueberschuss der Hydrate der Erden bewirkt einen Niederschlag von weissen Flocken, welcher in der Luft schnell braun wird. *Gallussaure Talkerde*, $\dot{Mg}\,\bar{G}$, ist schwerlöslich in Wasser. *Gallussaure Thonerde*, $\ddot{\overline{Al}}\,\bar{G}^3$, *gallussaure Beryllerde*, $\ddot{\overline{G}}\,\bar{G}^3$, *gallussaure Yttererde*, $\dot{Y}\,\bar{G}$, und *gallussaure Zirkonerde*, $\ddot{\overline{Zr}}\,\bar{G}^3$, sind im Wasser unlöslich. Das Thonerdesalz ist bei Ueberschuss der Säure etwas löslich. Die Salze von *Manganoxydul*, *Eisenoxydul*, *Zinkoxyd*, *Kobaltoxyd* und *Nickeloxyd* werden weder durch Gallussäure noch durch die Salze derselben getrübt.

Das *gallussaure Eisenoxyd*, $\ddot{\text{F}}\overline{\text{G}}^{3}$, setzt sich in Gestalt eines so tief dunkelblau gefärbten Niederschlags ab, dass es schwarz aussieht. Eine kleine Portion Gallussäure zu einer sehr verdünnten Lösung eines Eisenoxydsalzes gesetzt, bildet damit eine tief aber schön blaue Flüssigkeit. Wird das gallussaure Eisenoxyd lange in der Flüssigkeit gelassen, woraus es gefällt worden ist, so wird es allmälig in der Art zersetzt, dass ein Theil der Säure das Oxyd zu Oxydul reducirt, welches sich, mit dem anderen Theile vereinigt, zu einem in der Flüssigkeit sich farblos auflösenden Oxydulsalze vereinigt. Dieses geschieht beim Kochen augenblicklich. Das Eisenoxydsalz wird durch stärkere Säuren auf die Weise zersetzt, dass das Eisenoxyd ausgezogen wird, und die Gallussäure ungelöst zurückbleibt.

Das *gallussaure Zinnoxydul*, $\dot{\text{Sn}}\overline{\text{G}}$, fällt in voluminösen weissen Flocken nieder, wenn eine warme Lösung der Gallussäure in eine Lösung des Zinnchlorürs getropft wird. Das *gallussaure Wismuthoxyd*, $\dot{\text{Bi}}\overline{\text{G}}$, fällt auf gleiche Weise nieder. Das *gallussaure Bleioxyd*, $\dot{\text{Pb}}\overline{\text{G}}$, wird von der Gallussäure aus einer Lösung des essigsauren Bleioxyds gefällt. Der Niederschlag kann gewaschen und getrocknet werden, ohne dass er sich färbt. Wird ein gefärbtes gallussaures Salz mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, so bekommt der Niederschlag die Farbe der Lösung. Das *gallussaure Kupferoxyd*, $\dot{\text{Cu}}\overline{\text{G}}$, wird sowohl von der Säure aus essigsaurem Kupferoxyd, wie auch im Allgemeinen durch doppelte Zersetzung in Form eines grünen Pulvers gefällt. Das *gallussaure Quecksilberoxydul*, $\dot{\text{Hg}}\overline{\text{G}}$, bildet einen brandgelben Niederschlag, welcher allmälig grün wird. Man erhält es durch Eintropfen des salpetersauren Quecksilberoxyduls in eine Lösung der Gallussäure. Das *gallussaure Antimonoxyd*, $\dddot{\text{Sb}}\overline{\text{G}}^{3}$, wird aus einer Lösung des weinsauren Antimonoxyd-Kali's mit weisser Farbe gefällt, wenn eine Lösung der Gallussäure damit vermischt wird. In der Lösung hinterbleibt Gallussäure chemisch mit zweifach weinsaurem Kali verbunden.

Die Gallussäure hat bis jetzt keine andere Anwendung gefunden, wie die als Reagens bei Wasseranalysen zur Entdeckung eines Eisengehalts oder eines Gehalts an Alkali oder alkalischen Erden.

Brenzgallussäure (*Acidum pyrogallicum*).

Auch diese Säure wurde zuerst von Scheele beobachtet, doch bemerkte er dabei nicht, dass sie von der Gallussäure verschiedene Eigenschaften besitzt, mit welcher er sie also verwechselte. Nach ihm wurde diese Säure für damit identisch, und die Sublimation der Gallussäure als eine Methode betrachtet, die Säure reiner zu erhalten, welches schon von Deyeux angegeben worden ist. Inzwischen bemerkte Leopold Gmelin, dass sich Verschiedenheiten unter ihnen fänden, welche endlich von Braconnot so ausser allen Zweifel gesetzt wurden, dass er der sublimirten Säure den Namen *Acide pyrogallique* gab. Pelouze hat hierauf die Bildung derselben auf eine sehr aufklärende Weise studirt.

Zur Darstellung derselben verfährt man folgendermassen: Man bringt reine, von chemisch gebundenem Wasser befreite Gallussäure in eine Retorte, erhitzt hierauf die ganze Kugel derselben in einem Bade von Oel oder Chlorzink, dessen Temperatur zwischen + 210° und 220° Grad erhalten wird. Die Säure wird dabei sublimirt und setzt sich im Retortenhalse in schneeweissen Krystallen an; dabei entsteht keine Spur von Wasser, Brandöl oder brennbaren Gasarten, sondern nur Kohlensäuregas, welches von Kalihydrat ohne Rückstand absorbirt wird. Die Gallussäure wird also bei dieser Operation nur in Brenzsäure und in Kohlensäure verwandelt.

Die Säure ist schneeweiss, sie bildet lange Blätter oder platte Nadeln. Sie ist geruchlos, schmeckt bitter, aber nicht sauer, röthet nicht oder kaum merklich das Lackmuspapier. Sie schmilzt bei + 115° und gesteht beim Erkalten wieder zu einer strahligen krystallisirten Masse. Bei + 210° kommt sie in's Kochen und sublimirt. Die Dämpfe derselben haben keinen Geruch, reizen aber zum Husten. Wird sie rasch bis zu + 250° erhitzt, so schwärzt sie sich, giebt Wasser aus, und hinterlässt eine kohleähnliche Masse, auf welche wir wieder zurückkommen. Bei + 13° bedarf sie 2¼ Th. Wasser um aufgelöst und aus dieser Lösung, durch Abdunsten im luftleeren Raume, in Nadeln krystallisirt erhalten zu werden. Die in Wasser aufgelöste Säure wird in der Luft ziemlich schnell zersetzt, besonders wenn man sie in der

Wärme erhält und das abdunstende Wasser ersetzt. Innerhalb weniger Tage ist die Flüssigkeit braun und lässt dann bei der Verdunstung ein braunes Pulver zurück. Von Alkohol, so wie von Aether wird sie aufgelöst.

Eine auszeichnende Reaction dieser Säure besteht darin, dass sie mit Eisenoxydulsalzen eine schwarzblaue Farbe annimmt, mit Eisenoxydsalzen aber eine dunkelbraune. Ein geringer Zusatz von einem Eisenoxydsalze zu der Auflösung der Säure gibt eine schwarzblaue Färbung, welche also dazu verleiten könnte, sie für Gallussäure zu halten. Setzt man aber eine grössere Menge auf einmal hinzu, so entsteht diese Färbung nicht. Die Ursache der ersteren ist, dass das in kleiner Menge zugesetzte Eisenoxydsalz durch die leicht zerstörbare Säure zu Eisenoxydulsalz reducirt wird, welches dann die Ursache der Färbung ist. Aber auch wenn eine grössere Menge des Eisenoxydsalzes eingemischt worden ist, wird das Eisenoxydsalz beim Abdunsten verändert, wobei jedoch keine Spur von Kohlensäure entwickelt wird, und man erhält am Ende in der Flüssigkeit ein Eisenoxydsalz. Hatte man die Säure mit schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt, so schiesst nach dem Concentriren schwefelsaures Eisenoxydul an; aus der davon abgeschiedenen Mutterlauge fällt Alkohol das darin zurückgehaltene Oxydulsalz aus, in der Auflösung bleibt freie Schwefelsäure und eine braune Substanz, welche durch die Zersetzung der Brenzgallussäure entstanden ist. Diese Substanz enthält kein Eisen, sie hat einen zusammenziehenden Geschmack, und fällt reichlich die Leimsolution. Sie scheint also eine Gerbsäure zu enthalten, welche jedoch nicht näher untersucht worden ist. Die Brenzgallussäure wird von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, ohne die Säure zu färben, und die Lösung erträgt Wärme, ohne dass die Schwefelsäure gefärbt wird. Aus den Auflösungen des Goldes, Silbers und Quecksilbers reducirt sie die Metalle augenblicklich.

Diese Säure enthält in dem Zustande, wie sie durch Sublimation erhalten wird, kein chemisch gebundenes Wasser. Die Zusammensetzung derselben ist von mir *), von Pelouze

*) Als meine Analyse angestellt wurde, herrschte noch die Meinung, dass sie Gallussäure sei, weshalb sie bei meinen Versuchen unter diesem Namen aufgenommen gefunden wird.

und von **Liebig**, und von Allen mit einem gleichen Resultate untersucht worden, nämlich:

		Atome.
Kohlenstoff	57,61	— 6
Wasserstoff	4,70	— 6
Sauerstoff	37,69	— 3.

Ihr Atom wiegt 796,064, und kann durch $\bar{G}$ ausgedrückt werden. Die Sättigungscapacität ist = 12,56 oder ⅓ ihres Sauerstoffgehalts. Den Verlauf der Bildung dieser Säure aus Gallussäure bei der trocknen Destillation ersieht man aus der folgenden Aufstellung:

$$\begin{array}{ll} \text{1 Atom Brenzgallussäure} & = 6\,C + 6\,H + 3\,O \\ \text{1 Atom Kohlensäure} & = 1\,C \qquad\quad + 2\,O \\ \hline \text{1 Atom Gallussäure} & = 7\,C + 6\,H + 5\,O \end{array}$$

Wir haben unter den vorhergehenden Säuren mehrere gefunden, in deren vermuthetes zusammengesetztes Radical eine gleiche Anzahl von Atomen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs eingehen, und welche also, aus einem gewissen Gesichtspunkte, als verschiedene Oxydationsgrade eines und desselben Radicals betrachtet werden können, obgleich sie es in Ansehung anderer nicht zu sein scheinen. Eine Zusammenstellung derselben kann hier von Interesse sein:

Brenzgallussäure	= 3 CH + 3 O.
Bernsteinsäure	= 2 CH + 3 O.
Citronensäure	= 2 CH + 4 O.
Ameisensäure	= CH + 3 O.
Weinsäure	= 2 CH + 5 O.
Brenztraubensäure	= 3 CH + 5 O.

Es ist klar, dass man, ohne Rücksicht auf die Atomgewichte, die Brenzgallussäure betrachten könnte als den ersten Oxydationsgrad des Ameisensäure-Radicals (= CH + O), die Bernsteinsäure als den zweiten (= 2 CH + 3 O), die Citronensäure als den dritten (= CH + 2O) und die Ameisensäure als den vierten; aber eine solche Ansicht kann nur unter der Bedingung richtig sein, dass ihre Atomgewichte damit übereinstimmen. Wir müssen also den Werth dieser Vergleichung dahin gestellt sein lassen und abwarten, welchen Werth sie vielleicht erhält, wenn mehr Verhältnisse der organischen

organischen Zusammensetzung, als bis jetzt geschehen ist, entwickelt sein werden.

Die *brenzgallussauren Salze* sind wenig untersucht worden. Sie sind löslicher in Wasser, als die der Gallussäure, aber, gleich diesen, beim Zutritt der Luft sehr zur Zersetzung geneigt, so dass sie nur durch Verdunstung im luftleeren Raume ungefärbt erhalten werden können. Die Lösungen derselben in Wasser nehmen in der Luft zuerst eine gelbe, hierauf eine violette und am Ende eine braune Farbe an. Diese Säure treibt wohl die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien aus, löst aber nicht kohlensaure Erden auf.

Das *brenzgallussaure Kali*, $\dot{K}\,_p\overline{G}$, krystallisirt nach Pelouze in rhomboïdischen Tafeln. Das *brenzgallussaure Natron*, $\dot{Na}\,_p\overline{G}$, ist sehr leicht löslich. Das *brenzgallussaure Ammoniak*, $\dot{N}H^4\,_p\overline{G}$, hinterlässt beim Abdunsten im luftleeren Raume eine graue Salzmasse, welche in der Luft zuerst grünlich, und hierauf braun wird. Die *brenzgallussaure Thonerde*, $\dddot{Al}\,_p\overline{G}^3$, wird erhalten durch Auflösen des gelatinösen Hydrats dieser Erde in der Säure; man bekommt eine Flüssigkeit von stark zusammenziehendem Geschmack, welche sich beim Erhitzen trübt, beim Abkühlen aber wieder klärt, gleich wie essigsaure Thonerde. Ausserdem besitzt sie die Eigenschaft, die Leimsolution zu fällen, das Lackmuspapier stärker zu röthen, als die Säure für sich, und nach Verdunstung ein krystallisirtes Salz zu geben. Das *brenzgallussaure Bleioxyd*, $\dot{Pb}\,_p\overline{G}$, wird erhalten, wenn essigsaures Bleioxyd mit einer Lösung der Brenzgallussäure, oder salpetersaures Bleioxyd mit ihrem Ammoniaksalze gefällt wird. Es ist weiss und voluminös, fällt aber beim Kochen zusammen und wird körnig. Es muss von der Flüssigkeit abgepresst und im luftleeren Raume getrocknet werden, wenn es farblos erhalten werden soll. Es wird an der Luft im feuchten Zustande zuerst grau und hierauf braun. Wird es mit erwärmtem concentrirten kaustischen Ammoniak behandelt, so verliert es $^2/_3$ von seiner Säure und wird in basisches Salz verwandelt, welches aus 1 Atom des neutralen Salzes und 2 At. Bleioxyd, $\dot{Pb}\,p\overline{G}+2\dot{Pb}$, besteht. Dieses Salz enthält Wasser, welches bei $+120^0$ fortgeht. Das *brenzgallussaure Zinnoxydul*, $\dot{Sn}\,_p\overline{G}$, fällt mit weisser Farbe nieder,

wenn die Lösung der Säure in eine Lösung von Zinnchlorür getropft wird. Das *brenzgallussaure Uranoxyd*, $\ddot{\overline{U}}\,{}_p\overline{G}^2$, wird durch doppelte Zersetzung gebildet und erscheint dabei als brauner Niederschlag. Das *brenzgallussaure Wismuthoxyd*, $\dot{B}i\,{}_p\overline{G}$, fällt gelb nieder, wird aber bald braun. Das *brenzgallussaure Kupferoxyd*, $\dot{C}u\,{}_p\overline{G}$, fällt braun nieder, wenn eine Lösung der Säure in die Lösung des essigsauren Kupferoxyds getropft wird. Das *brenzgallussaure Antimonoxyd*, $\dddot{S}b\,{}_p\overline{G}^3$, bildet den weissen Niederschlag, welcher sich beim Eintröpfeln der Brenzgallussäure in eine Lösung des weinsauren Antimonoxyd-Kali's ausscheidet.

Die Brenzgallussäure kann bei chemischen Analysen anwendbar sein, in so fern sie die Eigenschaft besitzt, die edlen Metalle aus ihren Auflösungen zu reduciren, wobei sie die oxydirbareren zurücklässt.

Ellagsäure (*Acidum ellagicum*).

Diese Säure ist zuerst von Chevreul bemerkt worden welcher sie in dem unlöslichen Rückstand fand, woraus die nach Scheele's Methode erzeugte Gallussäure mit kochendem Wasser ausgezogen war. Braconnot beschrieb sie hierauf als eine eigenthümliche Säure und gab ihr den Namen, gebildet durch Umkehrung des Wortes *Galle* (Galläpfel). Sie wird zugleich mit der Gallussäure gebildet, wenn eine Galläpfelinfusion in der Luft gelassen wird, aber man erhält auf diese Weise nur eine geringe Menge. In etwas grösserer Menge wird sie, nach Braconnot, erhalten, wenn gepulverte Galläpfel mit sehr wenig Wasser vermischt und gegen das Eintrocknen bedeckt, einer angemessenen Temperatur überlassen werden; dabei geräth das Gemisch in Gährung, es entwickelt sich Kohlensäuregas und ein weinartiger Geruch. Nachdem diese beendet ist, wird die Flüssigkeit, welche unzerstörte Gerbsäure und ein wenig bei der Gährung gebildeten Alkohol enthält, ausgepresst. Das Ausgepresste wird mit kochendem Wasser angerührt und auf ein leinenes Seihetuch gebracht. Dabei geht eine trübe Lösung von Gallussäure durch, welche in der Ruhe eine gelbweisse, der Stärke ähnliche Substanz absetzt. Dies ist Ellagsäure, welche auf einem Filter gesammelt und mit kochendem Wasser, worin sie unlöslich ist, wohl ausgewaschen

wird. Um sie von fremden, mechanisch eigemischten Substanzen zu reinigen, wird sie in einer schwachen Kalilauge aufgelöst, filtrirt, und die Lösung mit ein wenig Salzsäure gefällt, wodurch die Ellagsäure in Form eines nicht ganz weissen Pulvers gefällt wird. Sie hat einen Stich in's Gelbe, welcher der Säure vielleicht angehört. In diesem Zustande ist sie ohne Geruch und Geschmack, fühlt sich wie Stärke an und vermag kaum das Lackmuspapier zu röthen. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht. In offner Luft entzündet sie sich und glimmt mit Sprühen, aber ohne Flamme. Bei der trocknen Destillation gibt sie mit Hinterlassung von Kohle einen gelben Dampf, welcher sich zu grüngelben Krystallen von schöner Farben-Nüance verdichtet, und welche gewissen Uranoxydsalzen nicht unähnlich sind. Das Sublimat scheint, so weit bis jetzt damit Versuche angestellt worden sind, Ellagsäure zu sein, deren Verhalten zu Lösungsmitteln und Alkalien es besitzt. Das Sublimat verhält sich ausserdem bei einer neuen Sublimation darin der nicht sublimirten Säure gleich, dass es dabei Kohle hinterlässt, und nur ein Theil desselben unverändert sublimirt erhalten wird. Die Ellagsäure ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, sowohl in der Kälte, wie in der Wärme. Sie wird von Schwefelsäure aufgelöst, aber daraus durch Wasser gefällt. Von der Salpetersäure wird sie bei einer Temperatur von $+32^0$ zu einer Flüssigkeit aufgelöst, welche zuletzt blutroth wird. Bei stärkerer Erhitzung wird viel Oxalsäure gebildet, aber wenig oder nichts von der bittern Substanz, welche oft von der Salpetersäure mit andern organischen Producten hervorgebracht wird. Jod wirkt nicht auf die Ellagsäure.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von Pelouze ermittelt worden. Er fand, dass sie bei $+120^0$ 11,7 pCt. Wasser verlor, und das die so getrocknete Säure nach der Verbrennung mit Kupferoxyd gab:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	55,80	—	7	—	55,73
Wasserstoff	2,66	—	4	—	2,60
Sauerstoff	41,54	—	4	—	41,67.

Wird der Wassergehalt der Säure als Ausdruck ihrer Sättigungscapacität genommen, so ist diese = 10,418 oder ¼ ihres Sauerstoffgehalts, und ihr Atomgewicht würde darnach

zu 960,0 ausfallen. Die Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure ist dann $= C^7 H^4 O^4 + \dot{H}$. Werden dann die Wasserstoffatome des Wassers zu den Wasserstoffatomen der Säure gelegt, und auf gleiche Weise mit dem Sauerstoffatome des Wassers verfahren, so erhält man $C^7 H^6 O^5$, welches die Zusammensetzung der Gallussäure ist, von welcher sie also eine metamerische Modification ist, ähnlich dem Verhältniss der wasserhaltigen Cyansäure zur Cyanursäure.

Die Ellagsäure ist eine so schwache Säure, dass sie nicht einmal die Kohlensäure aus kohlensaurem Alkali im Kochen auszutreiben vermag. Dagegen wird sie von Kali sogar unter Entwickelung von etwas Wärme aufgenommen. Ihre Salze sind unlöslich im Wasser, von gelber Farbe, im Feuer zerstörbar. Pelouze vermuthet, dass sie durch Einfluss der Alkalien vielleicht wieder in Gallussäure zurückgeführt werden könne. Das *ellagsaure Kali* wird durch Auflösung der Säure in einer Lauge von kaustischem Kali und durch Aussetzen der gelben Flüssigkeit an die Luft erhalten, wobei das Kali kohlensauer wird, und das ellagsaure Kali sich allmälig ausscheidet, in kleinen glimmernden Blättchen, welche auf einem Filter gesammelt und so lange gewaschen werden, als sich das Wasser noch färbt. Es ist nach dem Trocknen weiss, mit einem Stich in's Grüne, und unlöslich sowohl in kaltem, als in kochendem Wasser. Die Säuren, sogar die Essigsäure, ziehen daraus das Kali aus, und lassen die Ellagsäure zurück. Eine schwache Lauge von Kalihydrat löst das Salz wieder auf; aber es ist noch nicht untersucht, ob die Lösung nicht das neutrale Salz enthalte, und ob nicht das jetzt erwähnte vielleicht zweifach-ellagsaures Kali ist? Das *ellagsaure Natron* verhält sich dem Kalisalze ganz gleich. Das *ellagsaure Ammoniak* ist unlöslich, auch im kaustischen Ammoniak. Es wird erhalten, wenn die Säure mit Ammoniak übergossen wird. Die *ellagsaure Kalkerde* wird erhalten wenn man die Säure mit Kalkwasser übergiesst, dessen Kalkgehalt sich mit der Säure vereinigt, ohne dass das Salz in der Flüssigkeit aufgelöst wird.

Nach Grischow soll diese Säure auch von der Natur gebildet in der Wurzel der *Tormentilla erecta* vorkommen.

Melangallsäure (*Acidum melagallicum*).

Diese Säure wurde zuerst von Pelouze bemerkt, welcher sie Metagallsäure nannte, aber auch den Namen Melangallsäure, von μελας schwarz, vorschlug. Ich glaube den letzteren vorziehen zu dürfen. Sie ist ein Product der Zerstörung sowohl der Eichengerbsäure wie der Galtussäure in einer Temperatur von + 250°, wobei sie in Gestalt einer der Kohle ähnlichen, schwarzen, glänzenden Substanz in dem Gefässe zurückbleibt. Geht dabei die Temperatur über + 260°, so fängt sie an zersetzt zu werden, und hinterlässt Kohle im Rückstande. Wird sie aus reiner Säure bereitet, so enthält der Rückstand in der Retorte ganz reine Melangallsäure. In diesem Zustande gleicht sie einer glänzenden Kohle, ist ohne Geruch und Geschmack, und unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Dagegen löst sie sich in Alkalien, woraus sie die Kohlensäure austreibt. Diese Lösung ist so dunkelbraun, dass sie schwarz aussieht. Sie wird daraus durch Säuren in aufgequollenen braunen Flocken, welche einen grossen Raum einnehmen, gefällt. Sie ist ganz unlöslich in der sauren Flüssigkeit, färbt aber das Waschwasser gelb und löst sich in geringer Menge darin auf. Beim Trocknen schrumpft sie stark zusammen und gleicht sodann der Masse, welche in der Retorte zurückbleibt. Sowohl diese, wie die durch Säuren gefällte Melangallsäure ist wasserhaltig, und enthält 9,06 pCt. Wasser, welches nur durch Basen daraus abgeschieden werden kann.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von Pelouze untersucht worden, durch Verbrennung sowohl der wasserhaltigen Säure wie auch des melangallsauren Silberoxyds. Er fand sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	72,86	—	12	—	73,10
Wasserstoff	3,18	—	6	—	2,98
Sauerstoff	23,96	—	3	—	23,92.

Die Sättigungs-Capacität ist gleich 7,97 oder ⅓ ihres Sauerstoffgehalts, und ihr Atom wiegt = 1254,694. Die wasserhaltige Säure ist $= C^{12}H^6O^3 + \dot{H}$.

Die Bildung der Melangallsäure wird durch folgende Zusammenstellung klar:

4 At. wasserhaltige Melangallsäure	$= 48C + 32H + 16O$
8 At. Wasser	$= 16H + 8O$
6 At. Kohlensäure	$= 6C + 12O$
Atom der Gerbsäure $C^{18}H^{16}O^{12} \times 3$	$= 54C + 48H + 36O$

Von 2 Atomen bei $+ 250^0$ zersetzter Gallussäure erhält man:

1 At. wasserhaltige Melangallsäure	$= 12C + 8H + 4O$
2 At. Wasser	$= 4H + 2O$
2 At. Kohlensäure	$= 2C + 4O$
Atom der Gallussäure $C^7H^6O^5 \times 2$	$= 14C + 12H + 10O$

Von 2 Atomen bei $+ 250^0$ erhitzter Brenzgallussäure erhält man:

1 At. wasserhaltige Melangallsäure	$= 12C + 8H + 4O$
2 At. Wasser	$4H + 2O$
At. der Brenzgallussäure $C^6H^6O^3 \times 2$	$= 12C + 12H + 6O$

Es wird vorausgesetzt, dass die Temperatur bei diesen Versuchen nicht + 260 Grad übersteigt, weil sich sonst die Zersetzungsproducte der Melangallsäure einmischen, wovon das Brandöl und die Essigsäure abzuleiten sind, welche unter den Destillationsproducten gefunden werden, wenn der Rückstand verkohlt ist.

Die melangallsauren Salze sind schwarz oder so dunkelbraun, dass sie schwarz aussehen. Die löslichen trocknen zu gesprungenen extractähnlichen Massen, ohne alle Zeichen von Krystallisation, ein. Die Melangallsäure vermag nicht, auch nicht in der Wärme, die Kohlensäure aus kohlensauren Erden auszutreiben. Kohlensaure Alkalien werden in der Kälte davon in zweifach-kohlensaure Salze verwandelt, in der Wärme werden aber auch diese davon zersetzt. Mit Kali, Natron, Ammoniak und Yttererde giebt sie lösliche Salze; aber durch doppelte Zersetzung schwarze Niederschläge mit Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Talkerde, so wie mit den Oxyden von Zink, Eisen, Blei, Kupfer und Silber. Die letztgenannten Salze werden wasserfrei erhalten.

Chinagerbsäure (*Acidum cinchotannicum*).

Fast das ganze Geschlecht Cinchona enthält eine eigne Gerbsäure, verbunden mit einem Theil der darin befindlichen vegetabilischen Salzbasen, welcher Gerbsäure die Infusion der Chinarinde die Eigenschaft verdankt, die Auflösungen von Leim

und weinsaurem Antimonoxydkali zu fällen und die der Eisenoxydsalze grün zu färben.

Diese Gerbsäure kann auf mehrfache Weise gewonnen werden: *a)* man digerirt zerstossene Chinarinde mit Wasser, welches 1 bis 2 Procent freie Säure enthält, bei +60°. Die Säure vereinigt sich mit dem Chinin und Cinchonin, die Gerbsäure wird frei und löst sich mit diesen Salzen in der Flüssigkeit auf, die man abfiltrirt. Mit kohlensaurem Kali vermischt, gibt sie einen weissen Niederschlag, welcher aus basisch gerbsaurem Chinin und Cinchonin besteht, die man abfiltrirt und auswäscht. Der Niederschlag wird allmälig roth und zuletzt rothbraun. Diese Farbenveränderung ist von einer Sauerstoff-Absorption aus der Luft begleitet, und es geht dabei ein Theil der Gerbsäure in eine schwer lösliche, rothbraune Substanz (Absatz) über. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Essigsäure übergossen, worin er sich auflöst, mit Hinterlassung einer rothen flockigen Masse, die eine Verbindung der Säure mit jener Absatz-Substanz ist. Aus der filtrirten Auflösung wird die Gerbsäure durch Bleiessig gefällt, *) der Niederschlag gewaschen und darauf durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

b) Noch vollständiger erhält man die Gerbsäure der China, wenn die saure Infusion mit im Ueberschuss zugesetztem Talkerdehydrat gekocht wird, wodurch die Gerbsäure und die Basen niederfallen. Man löst darauf den ausgewaschenen Niederschlag in Essigsäure auf, filtrirt die unauflösliche, rothe Substanz ab, schlägt mit Bleiessig nieder, und zersetzt den ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Die so erhaltene Gerbsäure-Auflösung wird filtrirt und im luftleeren Raume über kohlensaurem Kali abgedampft. Die Auflösung ist gelblich, und giebt nach dem Eintrocknen eine dunkelgelbe, durchsichtige, harte Masse, die sich in der Luft nicht verändert und Gerbsäure ist, verunreinigt durch etwas Absatz, der bei nochmaliger Auflösung in einer geringen Menge Wassers fast ganz unaufgelöst bleibt.

*) Die gefällte Flüssigkeit, mit Schwefelwasserstoff behandelt und filtrirt, ist eine farblose Auflösung von essigsaurem Chinin und Cinchonin, aus welcher diese Basen dann mit Vortheil gewonnen werden können.

Die China-Gerbsäure hat, in so reinem Zustande, als sie auf diese Weise erhalten werden konnte, eine hellgelbe Farbe, löst sich leicht, ohne Rückstand und mit blassgelber Farbe in Wasser auf, schmeckt rein zusammenziehend, ohne die geringste Spur von Bitterkeit, und ist in Alkohol und Aether auflöslich. Die Auflösung in Aether ist fast farblos und lässt nach dem Verdunsten die Gerbsäure, wahrscheinlich in ihrem höchsten Grade von Reinheit, durchsichtig und von schwach gelblicher Farbe zurück. Dagegen kann man durch Behandlung des Chinapulvers mit Aether die Chinagerbsäure daraus nicht erhalten; der Aether färbt sich blassgelb, enthält ein Harz aufgelöst, aber keine Spur von Gerbsäure.

Die Auflösung dieser Gerbsäure in Wasser absorbirt aus der Luft leicht Sauerstoff, wird dunkler und nach und nach rothbraun. Es ist noch nicht untersucht worden, ob in einer Lösung von Chinagerbsäure, wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt wird, etwas Analoges vorgeht, wie bei der Bildung der Gallussäure auf Kosten der Eichengerbsäure. Im Ganzen dürfte es nicht unwahrscheinlich sein. Beim Verdunsten in der Wärme wird diese Gerbsäure leichter in die unlösliche, rothbraune, pulverförmige Substanz verwandelt, als die Eichengerbsäure. Nach dem Eintrocknen, durch Abdampfen in der Wärme, unter Zutritt der Luft, hinterlässt sie ein rothbraunes, hartes Extract, wovon ein grosser Theil in Gestalt eines Absatzes unaufgelöst bleibt, wenn es von Neuem mit Wasser übergossen wird. Das Unaufgelöste ist eine Verbindung von Gerbsäure mit schwer löslicher, rothbrauner Substanz, und bildet eine dunkelrothe Substanz, welche *Chinaroth* genannt worden ist. Es löst sich in geringer Menge mit blassgelber Farbe in kaltem, in grösserer Menge in kochendheissem Wasser auf. Diese Auflösung fällt schwach die Leimauflösung und weinsaures Antimonoxydkali, und färbt die Auflösung der Eisenoxydsalze grün, zum Beweis, dass sie Gerbsäure enthält, die sich vermittelst einer stärkeren Säure abscheiden lässt, indem sich dann die Säure mit dem Absatz verbindet. Nach einigen wiederholten Auflösungen und Abdampfungen verwandelt sich die Gerbsäure ganz und gar in diese rothe, schwer auflösliche Verbindung. Dieser Gerbsäure-Absatz wird von concentrirter Essigsäure mit rother Farbe aufgelöst,

durch Wasser aber daraus niedergeschlagen. Auch in Alkohol ist er etwas auflöslich. Von Alkali wird er leicht zu einer dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst, die in offner Luft noch dunkler wird. Dieselbe Substanz wird auch erhalten, wenn man das bei der Reinigung der Gerbsäure erhaltene Schwefelblei mit verdünntem kaustischen Ammoniak auszieht. In der Chinarinde selbst bleibt, nach dem Ausziehen mit Wasser, eine nicht unbedeutende Menge schwer löslicher, rothbrauner Substanz zurück, gebildet durch Einfluss der Luft beim Trocknen der frischen Rinde, die sich durch kaustisches Ammoniak ausziehen lässt.

Die Chinagerbsäure bildet mit Säuren Verbindungen, die sich, wie die Gerbsäure der Galläpfel, aus concentrirten Auflösungen niederschlagen lassen; aber diese Verbindungen sind weit leichter auflöslich, als die der letzteren, so dass man vermittelst Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure aus einem gewöhnlichen Decoct oder einer Infusion von China die Gerbsäure nicht niederschlagen kann. Sie sind noch nicht weiter untersucht worden.

Die Chinagerbsäure ist noch nicht analysirt worden. Sie bildet mit Basen eigenthümliche Salze, welche denen der Eichengerbsäure sehr ähnlich sind, welche aber noch leichter, wie diese, durch die Einwirkung der Luft zerstört werden, wobei sie in Verbindungen der Kohlensäure und des Chinaroths mit Basen übergehen, was besonders schnell erfolgt, wenn die Base im Ueberschuss zugegen ist.

Sie bildet mit Kali in einem gewissen Verhältnisse eine schwer auflösliche Verbindung, die sich beim Vermischen einer concentrirten Gerbsäure-Auflösung mit etwas kohlensaurem Kali niederschlägt, aber nach kurzer Zeit roth wird.

Zu den *alkalischen* und *eigentlichen Erden*, so wie zu den *Metalloxyden*, verhält sie sich wie die Gerbsäure der Galläpfel, mit dem Unterschiede, dass sie die Eisenoxydsalze nicht schwärzt (was jedoch mit einigen Chinarinden stattfindet). Sie fällt weinsaures Antimonoxydkali stark und mit graugelber Farbe.

Die Chinagerbsäure verhält sich zu Stärke, Pflanzeneiweiss, Pflanzenleim, Eiweiss, Thierleim u. a. wie die Galläpfel-Gerbsäure. Ihre Auflösung lässt sich ohne Niederschlag mit Gerbsäure aus Galläpfeln vermischen und sie trocknen zu einem durchsichtigen Extract zusammen ein.

Sie wird nur in der Medicin angewendet, indem sie einen wesentlichen Bestandtheil des Chinaextracts ausmacht, welches eine zur Extractdicke abgedampfte warme Infusion von Chinarinde ist.

Catechugerbsäure (*Acidum mimotannicum*).

In Ostindien wird aus *Mimosa Catechu* ein Extract bereitet, welches unter dem Namen *Catechu* oder *Terra japonica* in den Handel kommt. Es wird in grossen schwarzbraunen Stücken zu uns gebracht, und hat auf frischem Bruch und als Pulver eine rothbraune Farbe. Es besteht hauptsächlich aus Gerbsäure, gemengt mit einer eignen Säure, der Catechusäure, und einer braunen pulverförmigen, durch Zersetzung der Gerbsäure gebildeten Substanz. Die Gerbsäure daraus erhält man am besten auf folgende Art rein.

Das Catechu wird mit Wasser ausgezogen, die Auflösung filtrirt und das Unaufgelöste ausgepresst, worauf man die klare Flüssigkeit mit etwas Schwefelsäure vermischt, die einen geringen Niederschlag bewirkt, den man abfiltrirt. Hierauf setzt man concentrirte Schwefelsäure zu, bis sich ein Niederschlag bildet, und fährt damit so lange fort, als sich dieser noch vermehrt. Derselbe wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure von gleichem Säuregehalt, wie die durchgelaufene Flüssigkeit, ausgewaschen, worauf man den Niederschlag auf Löschpapier bringt und auspresst. Alsdann löst man ihn in kochendem Wasser auf und lässt ihn erkalten. Dabei schlägt sich eine Verbindung von Schwefelsäure mit Absatzmaterie nieder, die man abfiltrirt, worauf man die rothgelbe Auflösung mit feingeriebenem kohlensauren Bleioxyd in kleinen Antheilen so lange vermischt, als noch Aufbrausen entsteht; man lässt dann noch einen geringen Ueberschuss davon darin, rührt sie damit um, bis dass eine herausgenommene Probe eine saure Auflösung von Chlorbarium nicht mehr fällt. Hierauf filtrirt man. Die durchgehende Flüssigkeit ist schwach gelblich oder fast farblos, und gibt nach dem Abdampfen im luftleeren Raume eine durchsichtige, zusammenhängende, nicht gesprungene Masse, die sich wieder leicht und ohne Rückstand in Wasser auflöst. Sie ist die reine Gerbsäure. Auch kann man diese Gerbsäure mittelst Aether erhalten, wenn das Pulver des Catechu in einem eben so beschaffenen Ap-

parate, wie bei der Eichengerbsäure angeführt worden ist, mit Aether behandelt wird. Dabei erhält man jedoch nur eine einzige Flüssigkeit in der untergesetzten Flasche. Die ersten Tropfen, welche durchgehen, sind farblos, und hinterlassen beim Eintrocknen einen farblosen Rückstand. Das was hierauf durchgeht, ist schwach gelblich gefärbt, und gibt nach Verdunstung des Aethers im luftleeren Raume eine poröse, sich etwas ins Gelbe ziehende Masse, welche im Ansehen der Eichengerbsäure gleicht. Wird der Aether abdestillirt, so erhält man eine dunkelgelbe Masse.

Die Catechugerbsäure schmeckt rein zusammenziehend und verhält sich im Ganzen, wie die schon abgehandelten Gerbsäurearten; bei der Destillation backt sie in einen Klumpen zusammen, raucht wie die Galläpfel-Gerbsäure, gibt eine ungefärbte Flüssigkeit und ein gelbes, brenzliches Oel. Die scharf brenzlich schmeckende Flüssigkeit fällt die Eisenoxydsalze mit grüngrauer Farbe, und wird von kaustischem Kali braun, ohne dass sich bemerkbar der Geruch nach Ammoniak entwickelt.

Wird eine, besonders etwas verdünnte Auflösung davon der Luft ausgesetzt, so wird sie nach und nach an der Oberfläche roth, was sich allmälig nach unten fortsetzt, und zuletzt wird die Flüssigkeit, innerhalb weniger als 12 Stunden, durch und durch dunkelroth. Auch das Bleioxyd, womit die Schwefelsäure abgeschieden wurde, wird an der Luft durch die aufgenommene Gerbsäure roth. Wird die Auflösung in offner Luft abgedampft, so gibt sie eine durchsichtige, gesprungene, dunkelrothe Substanz, die sich nicht mehr vollständig in Wasser auflöst. Das Unaufgelöste ist von gleicher Natur mit dem, was das Catechu unaufgelöst zurücklässt.

Diese Gerbsäure verbindet sich mit Säuren, giebt aber eben so leicht auflösliche Verbindungen, wie die der Chinarinde, und erfordert daher zur Ausfällung einen grossen Ueberschuss von Säure.

Nach einer Analyse von Pelouze, deren Details jedoch nicht mitgetheilt worden sind, ist diese Säure nach der Formel $= C^{18} H^{18} O^{8}$ zusammengesetzt, oder, wenn die Anzahl der Wasserstoffatome auch hier auf 16 herabgesetzt wird, so ist sie so zusammengesetzt, dass sie, auf dasselbe Radical, nur ⅔ so viel Sauerstoff wie die Eichengerbsäure enthält.

Die Catechugerbsäure verbindet sich mit Salzbasen, bildet aber mit Kali keine unauflösliche Verbindung, sondern gibt, gerade neutralisirt, nach dem Eintrocknen ein dunkelbraunes, gesprungenes, durchscheinendes Extract, welches in Wasser auflöslich ist und bei Zusatz einer Säure die Leimauflösung fällt. Von überschüssigem Alkali wird sie in der Digestion zersetzt. Zu den alkalischen Erden verhält sie sich wie die Galläpfel-Gerbsäure, eben so auch zu den Erden und Metalloxyden, aber mit dem Unterschiede, dass sich ihre neutralen Verbindungen mehr und schneller in der Luft verändern, als die von Eichengerbsäure, und die basischen zersetzen sich fast schneller, als sie trocknen können. Versucht man, diese Gerbsäure mit essigsaurem Bleioxyd oder Kupferoxyd auszufällen und sie dann mittelst Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden, so erhält man eine wie Seifenwasser schäumende Auflösung, die beim Fällen als Schaum überläuft, und sich nachher nur mit der grössten Schwierigkeit von dem gebildeten Schwefelmetalle abfiltriren lässt. Eisenoxydsalze werden von dieser Gerbsäure mit graugrüner Farbe gefällt. Weinsaures Antimonoxydkali wird davon nicht gefällt.

Das Catechu enthält, nach der Beobachtung von Runge, eine krystallisirbare Verbindung seiner Gerbsäure mit einer Base, deren Natur noch nicht näher ermittelt ist. Diese Verbindung erhält man in einer körnigen Krystallisation, wenn man Catechu mit Aether schüttelt, und die Lösung freiwillig verdunsten lässt. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich, und ist eben so leicht schmelzbar wie Wachs. Ihre wässrige Lösung fällt die Leimlösung erst, nachdem die Base mit einer Säure, z. B. Essigsäure, gesättigt worden ist. Mit Essigsäure vermischt und abgedampft, hinterlässt die Lösung einen firnissartigen Rückstand, welcher die Base als essigsaures Salz, aber eingehüllt in Gerbsäure enthält. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure fällen aus der wässrigen Lösung dieses gerbsauren Salzes eine Verbindung der fällenden Säure mit der Gerbsäure.

Das Catechu wird hauptsächlich in der Heilkunde gebraucht.

Catechusäure. (*Acidum catechucicum*).

Diese Säure wurde zuerst von Nees v. Esenbeck d. J. bemerkt, welcher sie in der Catechu-Art fand, die aus der

Nauclea gambir bereitet werden soll, und welche daher von ihm Gambir-Catechu genannt wurde. Büchner fand sie hierauf in dem gewöhnlichen Catechu, dessen in kaltem Wasser unlöslicher Rückstand nach ihm zum grossen Theil daraus bestehen soll. Esenbeck schlug vor, sie Catechin oder Nauclein zu nennen, Büchner nannte sie Tanningensäure; wie mir scheint, eignet sich dafür am besten der Name Catechusäure. Diese Säure ist von Lars Svanberg näher studirt worden.

Um sie rein zu erhalten, verfährt man auf folgende Weise: Das Pulver von Catechu wird mit viel kaltem Wasser angerührt. Der nach 24 Stunden gebliebene unlösliche Rückstand wird abfiltrirt, gepresst und mit kaltem Wasser ein Paar mal gewaschen. Dieser Rückstand besteht nun aus der rothbraunen Substanz, in welche die Gerbsäure sich an der Luft verwandelt, und aus Catechusäure. Die letztere wird in kochendheissem Wasser aufgelöst, aus der Lösung die Gerbsäure, welche noch darin enthalten ist, durch essigsaures Blei ausgefällt, so lange der Niederschlag gefärbt ist, oder so lange er sich nach einigen Augenblicken noch färbt; die Flüssigkeit ist dann blassgelb; sie wird noch heiss filtrirt und durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas vom aufgelösten Bleioxyd befreit, wobei sie heiss erhalten wird, darauf wieder filtrirt und zum langsamen Abkühlen hingestellt, wobei die Säure sich abscheidet.

Svanberg schreibt vor, nach Abscheidung des gefärbten Niederschlags den gesammten Gehalt der Catechusäure mit essigsaurem Bleioxyd auszufällen, den Niederschlag zu sammeln, und noch feucht mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, und hierauf die Säure aus dem Schwefelblei mit $+80^{\circ}$ heissem Wasser auszuziehen, welches in der Menge angewandt werden muss, dass die Lösung nicht zu concentrirt wird. Die Lösung wird filtrirt und 24 Stunden zum Abkühlen hingestellt. Diese Vorschrift gründet sich darauf, dass das Schwefelblei eine Portion der färbenden Substanz zurückhält, wodurch die Säure also auf diese Weise sicher schneeweiss erhalten wird. Kommt das zur Ausziehung der Säure angewandte Wasser in's Kochen, oder wird die Lösung zu concentrirt, so wird auch ein wenig von der färbenden Substanz aus dem Bleiniederschlage ausgezogen.

net werden. Er wird sogar fast immer gelbbraun, wenn man ihn schnell presst und im luftleeren Raume trocknet. Das essigsaure Kupferoxyd wird durch Catechusäure braun. Ein Tropfen Ammoniak bewirkt sogleich einen braunen Niederschlag. Dasselbe geschieht auch, wenn das Gemisch der Säure mit dem Salze erhitzt wird. Salpetersaures Silber wird in der Kälte von der Catechusäure gefällt, erhitzt man aber das Gemisch, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, welcher weder von Salpetersäure noch von Ammoniak aufgelöst wird. Die Lösung von Chlorgoldkalium färbt sich auf Zusatz von Catechusäure dunkler gelb, und in der Wärme wird daraus blass gefärbtes Gold reducirt. Eine Lösung von Chlorplatinkalium wird dadurch in der Kälte nicht verändert, in der Wärme aber daraus das Platin metallisch und mit einem aus der Säure gebildeten braunen Körper untermischt ausgefällt. In allen diesen Reactionen, bei welchen die Säure durch die Einwirkung der Metallsalze braun wird, erleidet sie eine Mischungs-Veränderung, welche mit der gleich zu sein scheint, die die Säure im feuchten Zustande durch den Einfluss der Luft erfährt.

Producte der Zersetzung der catechusauren Salze auf Kosten der Luft. Svanberg hat die Veränderung untersucht, welche mit dem in kaltem Wasser aufgelösten catechusauren Kali durch den Einfluss der Luft vorgeht. Er fand, dass Sauerstoffgas absorbirt werde, während welcher Absorption die Flüssigkeit eine rosenrothe Farbe anzunehmen anfängt, welche hierauf in Hochroth, Dunkelroth, Braun und und zuletzt in Schwarz übergeht, und diese Veränderung geht viel rascher vor, wenn Wärme angewandt, oder die Base im Ueberschuss zugesetzt wird. Nach beendigter Veränderung ist das Kali, zum Theil kohlensauer geworden, zum Theil aber mit einem schwarzen, sauren Körper gesättigt, welchen Svanberg *Japonsäure* genannt hat (hergeleitet von *Terra Japonica*, einer in Apotheken gebräuchlichen Bezeichnung des Catechu). Um diesen Körper abzuscheiden, wird er aus seiner Verbindung mit Kali durch Salzsäure ausgefällt, welche im möglichst kleinen Ueberschuss zugesetzt wird; hierbei scheidet sich die Japonsäure in schwarzen voluminösen Flocken aus, welche durch Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit und getrocknet werden

werden, worauf man die Japonsäure in Gestalt einer schwarzen, zu einem groben und glänzenden Pulver zersprungenen Masse erhält. In diesem Zustande ist sie ohne Geruch und Geschmack, röthet aber befeuchtetes Lackmuspapier. Nach dem Trocknen ist sie unlöslich in Wasser, vor dem Trocknen löst sie sich aber etwas darin auf, so dass das Wasser gelb wird. Von kochendem Wasser wird sie noch mehr aufgelöst, setzt sich aber beim Erkalten in schwarzen Körnchen wieder daraus ab. Enthält das Wasser freie Salzsäure, so löst sie sich in viel grösserem Verhältnisse auf. In Alkohol ist sie unlöslich.

Die Zusammensetzung dieser Säure hat Svanberg durch die Verbrennung mit Kupferoxyd, sowohl der isolirten Säure als des zweifach japonsauren Silberoxydes bestimmt. Die Analyse des Silbersalzes gab:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	66,85	—	12	—	67,03
Wasserstoff	3,71	—	8	—	3,65
Sauerstoff	29,44	—	4	—	29,32

Ihr Atom wiegt 1367,68; ihre Sättigungscapacität ist 7,34, oder ¼ ihres Sauerstoffgehalts. Die Analyse der freien Säure gab:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	62,19	—	12	—	61,99
Wasserstoff	4,26	—	10	—	4,23
Sauerstoff	33,55	—	5	—	33,78

welches Resultat die Formel $C^{12}H^8O^4 + \dot{H}$ gibt, und zeigt, dass die gefällte Säure 1 Atom Wasser enthält.

Die japonsauren Salze von ungefärbten Basen sind schwarz. Die auflöslichen trocknen zu pechähnlichen Massen ein. Die Japonsäure wird aus ihren Verbindungen mit Alkalien nicht durch Essigsäure gefällt. *Japonsaures Kali. a) Das zweifach-japonsaure Kali* wird erhalten, wenn das durch Zersetzung der Catechusäure veränderte Kalisalz mit Essigsäure übersättigt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und das dabei gebildete essigsaure Kali mit Alkohol ausgewaschen wird. Es ist im Wasser mit schwarzer Farbe löslich, und trocknet zu einer schwarzen extractähnlichen Masse ein. *b)* Das *neutrale japonsaure Kali* wird erhalten, wenn die Lösung des vorhergehenden mit Kalihydrat

vermischt, und hierauf wieder mit Alkohol ausgefällt wird; der Alkohol scheidet das neutrale Salz ab und hält das im Ueberschuss zugesetzte Kali in der Auflösung zurück. Das japonsaure Kali gibt mit den Salzen sowohl der alkalischen als eigentlichen Erden schwarze Niederschläge; mit schwefelsaurem Kupferoxyd gibt es einen dunkelgrünen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag, welcher letztere sich bei anhaltendem Waschen allmählig in dem Wasser auflöst. Salzsäure zersetzt nicht das bei + 100° getrocknete Salz, kaustisches Kali aber zieht daraus die Säure aus.

Ausserdem gibt Svanberg an, dass die Catechusäure von der Luft unter anderen Verhältnissen auf andere Weise verändert werde. Eine besondere Säure wird erhalten, wenn man die Catechusäure in kohlensaurem Kali auflöst, und die Lösung eintrocknen lässt. Noch eine andere Verbindung erhält man, wenn die Lösung der Säure in kaltem Wasser einer sehr langsamen freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Noch andere Körper entstehen durch die Behandlung mit Salzsäure und Königswasser.

Kinogerbsäure (*Acidum coccotannicum*).

Kino oder Gummi Kino ist ein gerbsäurehaltiges Extract, welches von der auf Jamaika wachsenden *Coccoloba uvifera* bereitet wird; es kommt in rothbraunen harten Stücken, die sich leicht zu einem dunkelrothen Pulver zerreiben lassen, zu uns. In der warmen Hand erweicht es, und in Wasser, zumal in lauem, löst es sich mit rother Farbe auf. Es bleibt dabei ein gerbsäurehaltiger Absatz unaufgelöst zurück. Um aus dem Kinogummi die Gerbsäure einigermaasen rein zu erhalten, schlägt man seine Auflösung mit Schwefelsäure nieder, wodurch ein blassrother Niederschlag entsteht, den man abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser wäscht, als das Ablaufende noch sauer schmeckt, worauf man ihn in kochend heissem Wasser auflöst. Nach dem Erkalten hat er eine Portion einer Verbindung von Schwefelsäure mit Absatzsubstanz abgesetzt, die man abfiltrirt. Der hellrothen Auflösung, welche nun die Verbindung der Kinogerbsäure mit Schwefelsäure enthält, wird nach und nach Barytwasser zu-

gesetzt, bis dass die Flüssigkeit eine saure Auflösung von Chlorbarium nicht mehr fällt, worauf man sie filtrirt und im luftleeren Raum abdampft. Hierbei erhält man eine rothe, durchsichtige, gesprungene Substanz, die von kaltem Wasser schwierig, leichter von kochendem Wasser aufgenommen wird. In Alkohol ist sie auflöslich, aber wenig oder gar nicht in Aether. Die Auflösung dieser Gerbsäure in Wasser schmeckt rein zusammenziehend. In offner Luft abgedampft, wird sie einem grossen Theile nach in Wasser unauflöslich, und mehrere Tage für sich stehen gelassen, wird die Auflösung von einer hellrothen Substanz durch und durch getrübt.

Versucht man schwefelsaure Kinogerbsäure durch Bleioxyd zu zersetzen, so bekommt man eine schwarzbraune, halbklare Flüssigkeit, die rein adstringirend schmeckt, und beim Abdampfen im luftleeren Raum, eine schwarze, fast metallglänzende Materie hinterlässt, die in kaltem Wasser unauflöslich ist und beim Verbrennen Bleioxyd zurücklässt. Auch wenn man diese Gerbsäure mit essigsaurem Bleioxyd oder Kupferoxyd fällt, bekommt man durch Schwefelwasserstoff eine schwarze Flüssigkeit, die zum Klarwerden sehr langer Zeit bedarf, und auch dann noch so dunkelbraun ist dass sie fast schwarz erscheint. Die nach dem Eintrocknen zurückbleibende Substanz ist in kaltem Wasser unauflöslich und hinterlässt eine metallhaltige Asche.

Die Kinogerbsäure wird von den Säuren leicht gefällt, und die Verbindung damit ist in kaltem Wasser wenig auflöslich, dagegen aber wird sie nicht von kohlensaurem Kali und nicht von weinsaurem Antimonoxydkali gefällt.

Sie wird hauptsächlich als inneres Mittel in der Heilkunde angewendet.

Gerbsäure aus Tannen und Fichten.

Wenn die innere frische Rinde der Tannen oder Fichten mit Wasser ausgezogen, und dieses dann mit essigsaurem Bleioxyd gefällt wird, so erhält man eine Gerbsäure-Verbindung, aus der erstere vermittelst Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Es entsteht dadurch eine farblose Flüssigkeit, die, nach dem Abdampfen im luftleeren Raume,

eine schwach gelbliche, durchsichtige Gerbsäure gibt, die in ihrem Verhalten ganz der aus der Chinarinde gleich kommt, mit dem Unterschiede, dass sie weinsaures Antimonoxydkali nicht fällt. Sie färbt die Eisenoxydsalze grün, wiewohl die frische Infusion zuerst einen schwarzblauen Niederschlag und darauf eine schöne dunkelgrüne Flüssigkeit gibt. In der Luft wird sie dunkelbraun, und bildet einen braunen, in Wasser unauflöslichen, gerbsäurehaltigen Absatz.

Diese Gerbsäure wird mitunter zur Bereitung von schlechteren Lederarten benutzt.

Caincasäure (*Acidum caincicum*).

Diese Säure ist von François, Pelletier und Caventou in der Wurzel von *Chiococca racemosa* (*Radix caincae*) entdeckt worden. Man kann sie bereiten, wenn man ein sehr concentrirtes Decoct der Wurzel mit Chlorwasserstoffsäure ansäuert, und einige Tage der Ruhe überlässt; die Säure krystallisirt alsdann allmälig aus. Aber die beste Art, diese Säure zu erhalten, ist, die Wurzel mit Alkohol zu erschöpfen, diesen dann wieder abzudestilliren, und den Rückstand mit kochendem Wasser auszuziehen. Zu der wässrigen Auflösung fügt man dann kleine Portionen Kalkmilch, bis die Flüssigkeit ihren bitteren Geschmack verloren hat. Die Säure, welche Ursache der Bitterkeit ist, verbindet sich mit der Kalkerde, und bildet damit ein unlösliches basisches Salz, welches sich niederschlägt. Diesen Niederschlag lässt man mit einer Lösung von Oxalsäure in Alkohol kochen; die dadurch in Freiheit gesetzte Caincasäure löst sich in dem Alkohol, und setzt sich sowohl beim Erkalten, als auch bei der Verdunstung der Auflösung in nadelförmigen Krystallen ab.

Die Caincasäure ist ohne Geruch, ihr Geschmack, welcher anfänglich wenig bemerklich ist, wird hintennach ausserordentlich unangenehm, bitter und scharf. An der Luft verändert sie sich nicht. Der trocknen Destillation unterworfen, verkohlt sie sich, ohne vorher zu schmelzen, und gibt ein krystallinisches, bitter schmeckendes Sublimat, dabei liefert sie aber kein Ammoniak. Zur Auflösung bedarf sie 600 Theile Wassers; viel leichter ist sie in Alkohol löslich, besonders mit Hülfe von Wärme. Der Aether löst dagegen

nicht mehr, als Wasser. Die Auflösungen röthen das Lackmuspapier. Die Caincasäure bietet mit den stärkeren Säuren besondere Erscheinungen dar. Anfänglich löst sie sich darin auf, aber nach Verlauf einer bestimmten Zeit schlägt sich aus der Auflösung ein gallertartiger Körper nieder, welcher nicht mehr bitter schmeckt, worauf die zur Auflösung angewandte Säure nicht die geringste Spur von unzersetzter Caincasäure mehr enthält. Salpetersäure bewirkt mit der Caincasäure dieselben Veränderungen; lässt man sie aber mit der gallertartigen Materie kochen, so erhält man eine eigenthümliche bittere Substanz, Oxalsäure bildet sich aber nicht dabei. Auf gleiche Weise wird die Caincasäure von der Essigsäure unter Beihülfe von Wärme zersetzt, indem sie damit eine braune Gelée bildet. Chlorwasserstoffsäure bewirkt die Bildung der gallertartigen Substanz leichter, als irgend eine andere Säure.

Nach Liebig enthält die Caincasäure 9 Proc. Wasser, welches durch Basen daraus abgeschieden wird. Nach seiner Analyse ist die wasserfreie Säure aus 57,38 Kohlenstoff, 7,48 Wasserstoff und 35,14 Sauerstoff zusammengesetzt. Der Sauerstoff des Wassers, welches in der wasserhaltigen Säure enthalten ist, beträgt ¼ von dem der Säure. Hiernach ist die Säure nach der Formel $C^8 H^{14} O^4$ zusammengesetzt. Bis jetzt ist noch kein caincasaures Salz analysirt worden. Diese Salze schmecken alle bitter, und sind in Wasser und Alkohol löslich. Andere Säuren fällen daraus die Caincasäure. Die neutralen Salze der Caincasäure mit Kali, Ammoniak, Baryterde und Kalkerde sind nicht krystallisirbar. Das basische Salz mit Kalkerde ist zwar unlöslich im Wasser, löst sich aber in kochendem Alkohol auf, und schlägt sich beim Erkalten aus der Auflösung wieder in weissen Flocken nieder, welche alkalisch reagiren, so dass man sie leicht für eine Pflanzenbase halten könnte.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist es die Caincasäure, welcher die Wurzel, woraus sie gewonnen wird, ihre medicinischen Wirkungen verdankt.

Roccellsäure (*Acidum roccellicum*).

Diese Säure ist von Heeren in der *Roccella tinctoria* entdeckt worden. Sie kann sehr leicht in vollkommen rei-

nem Zustande erhalten werden, wenn man das Moos mit concentrirtem kaustischen Ammoniak erschöpft, die verdünnte Auflösung mit Chlorcalcium fällt, den Niederschlag wohl auswäscht, ihn hierauf durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und die dadurch in Freiheit gesetzte Roccellsäure in Aether löst. Die Lösung in Aether gibt dann durch Verdunstung die Roccellsäure in feinen, vollkommen weissen, seidenglänzenden Krystallen, welche sich unter dem Microscope als kleine quadratische Tafeln zu erkennen geben. Die Roccellsäure ist geruch- und geschmacklos. Sie ist ganz unlöslich in Wasser, selbst bei einer Temperatur von 100°. Dagegen löst sie sich in Alkohol so leicht auf, dass 1 Theil derselben nicht mehr als 1,81 Th. kochenden Alkohols von 0,819 spec. Gew. zu seiner Auflösung bedarf. Beim Erkalten krystallisirt die Säure in kurzen Nadeln. Die Lösung in Alkohol röthet die Lackmusinfusion. Der Aether löst diese Säure eben so leicht auf, wie der Alkohol.

Die Roccellsäure schmilzt ohngefähr bei + 130°, ohne etwas von ihrem Gewichte zu verlieren, und erstarrt wieder bei + 122° zu einer weissen krystallinischen Masse, woraus hervorgeht, dass sie kein Wasser enthält. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, fängt sie Feuer und verbrennt wie Fett. Bei der Destillation scheint sie dieselben Producte, wie Fett, zu geben. Ihre Sättigungscapacität ist 5,31, wonach ihr Atomgewicht sich zu 1883 ergibt.

Nach Liebig's Analyse hat diese Säure folgende Zusammensetzung.

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	67,940	—	16	—	67,11
Wasserstoff	10,756	—	32	—	10,95
Sauerstoff	21,304	—	4	—	21,94

Liebig fügt hinzu, dass wenn man 17 Atome Kohlenstoff annähme, das Resultat der Analyse mit der Berechnung vollkommen übereinstimmend werde. Aber er hält die Zusammensetzung viel wahrscheinlicher, nach welcher die Säure als eine Verbindung von 16 Atomen von CH mit 4 Atomen Sauerstoff betrachtet werden kann. Nach der von Heeren bestimmten Sättigungscapacität ist es entschieden, dass sie ¼ vom Sauerstoff der Säure beträgt.

Das *roccellsaure Kali* krystallisirt in feinen Blättchen,

wie die Säure. Seine wässrige Lösung schäumt beim Schütteln wie Seifenwasser, wovon es sich aber sonst durch geringere Consistenz und durch seine anderen Eigenschaften unterscheidet. Das *roccellsaure Ammoniak* ist sehr auflöslich in Wasser, und hinterlässt beim Verdunsten bis zur Trockene einen firnissartigen Rückstand. Eine concentrirte Auflösung schäumt beim Schütteln sehr stark, und löst unter Beihülfe von Wärme noch viel Roccellsäure auf, wodurch sich ein saures Salz erzeugt, welches den Ueberschuss der Säure sowohl beim Erkalten, als auch bei Verdünnung der Flüssigkeit, wieder abgibt. Die *roccellsaure Kalkerde* ist ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Die Kalkerde scheint mit der Roccellsäure weder ein basisches noch ein saures Salz zu bilden. Chlorwasserstoffsäure entzieht dem bei 100° getrockneten Salze 0,159 Kalkerde, und lässt 0,847 Roccellsäure zurück.

Grünsäure (*Acidum viridicum*).

Diese Säure ist von Runge beschrieben worden, welcher sie in vielen Pflanzenfamilien, namentlich in den Cinarocephalen, Eupatorien, Cichoraceen, Valerianeen, Caprifolien, mehreren Umbelliferen und Plantagineen auffand. Ihr Name gründet sich auf ihre Eigenschaft, an der Luft grün zu werden, wenn sie mit einem Ueberschuss an Basis verbunden ist, wobei sie Sauerstoff absorbirt und in einen höheren Oxydationsgrad übergeht. Daher könnte man die farblose Säure *grünige Säure*, und die grüne Säure *Grünsäure* nennen. Um die erstere zu erhalten, zieht man die von allen Fäserchen befreite, getrocknete und gepulverte Wurzel von *Scabiosa succisa* mit Alkohol aus. Indem man in diese concentrirte Lösung Aether giesst, schlägt sich eine Menge einer flockigen Substanz nieder, die bald an dem Boden des Gefässes anhaftet. Man löst sie in Wasser auf, fällt mit neutralem essigsauren Bleioxyd, zersetzt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoffgas, filtrirt und dampft die Flüssigkeit ab. Auf diese Weise erhält man die Säure in Gestalt einer gelben, spröden Masse, die Lackmus röthet und sich nicht in der Luft verändert. Mit einem Alkali, z. B. Ammoniak gesättigt, und der Luft ausgesetzt, absorbirt sie Sauerstoff,

und wird allmälig grün. Säuren fällen sie alsdann in Gestalt eines rothbraunen Pulvers, welches Grünsäure ist. Diese löst sich nun mit grüner Farbe in Alkalien. Die grünigsauren Salze der Erden und Metalloxyde sind gelb; die grünsauren Salze dagegen grün. Runge will durch analytische Versuche gefunden haben, dass die Grünsäure, auf dieselbe Menge Radical, 1 Atom Sauerstoff mehr enthalte, als die grünige Säure.

Ausserdem sind verschiedene andere Pflanzensäuren entdeckt und mehr oder weniger vollständig beschrieben worden; ich würde indessen zu weitläufig werden, wollte ich sie alle hier anführen. Bei den Pflanzenstoffen, in denen sie vorkommen, werde ich noch Einiges darüber angeben. Beispielsweise mögen noch folgende erwähnt werden: In der Rinde von Morus alba hatte Klaproth eine Säure entdeckt, die er *Maulbeersäure* nannte, und die seitdem nicht wieder untersucht worden ist. Im Acer campestris hat Scheerer, und in dem Samen von Daphne gnidium hat Göbel eine neue Säure gefunden. Nach Peschier enthalten folgende Pflanzen eigenthümliche Säuren: Aconitum napellus und paniculatum die *Aconitsäure*; die Blätter und Wurzeln von Atropa belladonna die *Atropasäure;* Conium maculatum die *Coniinsäure;* Datura stramonium die *Datursäure;* die Früchte von Gingko biloba die *Ginkosäure;* die Wurzel von Polygala senega die *Polygalasäure;* die Beeren von Solanum nigrum die *Solansäure*; Tanacetum vulgare die *Tanacetsäure*. — Im Absinthium vulgare und in den Stengeln von Phytolacca decandra hat Braconnot neue Säuren gefunden. Pelletier und Caventou haben in der Rinde von China nova die *Chinovasäure* entdeckt. Von Boullay ist in den Kokkelskörnern die *Menispermsäure*, und von Peretti in Viola odorata eine eigenthümliche Säure gefunden worden.

II. Klasse.

VEGETABILISCHE SALZBASEN.

Im Pflanzenreiche giebt es eine Klasse von Körpern, welche die Eigenschaften von Salzbasen haben, und die man

auch Pflanzenalkalien nannte. Die erste derselben wurde 1816 von Sertürner entdeckt, welcher ihre basischen Eigenschaften erwies. Dieses damals ganz unerwartete Verhalten eines Pflanzenstoffes erregte bald die Aufmerksamkeit der Chemiker, und der Umstand, dass Sertürner jene erste Basis, nämlich das *Morphin*, im Opium entdeckt hatte, veranlasste die Idee, diese Salzbasen hauptsächlich in narcotischen und giftigen Pflanzen suchen zu müssen. Pelletier und Caventou entdeckten bald ähnliche Salzbasen in den Strychnosarten, in *Veratrum album*, und späterhin in der Chinarinde. Nachher wurden noch mehrere von anderen Chemikern entdeckt, und wahrscheinlich ist erst nur eine geringe Anzahl von denen bekannt, welche wirklich existiren. Man glaubte anfangs diese Salzbasen am ersten in narcotischen Stoffen erwarten zu müssen, nachdem man sie aber vergebens in mehreren derselben gesucht und Salzbasen in der Chinarinde und der Brechwurzel gefunden hatte, so ist es ziemlich wahrscheinlich geworden, dass sie bei allen analytischen Untersuchungen von Pflanzen oder ihren Theilen gesucht werden können und müssen. Sie kommen in den Pflanzen immer als Salze und mehrentheils als saure Salze vor, in Verbindung mit Pflanzensäuren, am gewöhnlichsten Aepfelsäure, aber auch mit Galläpfelsäure, und bisweilen einer der Pflanze ganz eigenthümlichen Säure. Sie werden am leichtesten aus dem wässrigen, mit einer freien Säure versetzten Aufguss der Pflanzensubstanz erhalten, aus welcher Auflösung sie dann, nach Einkochung der Flüssigkeit zu einem geringeren Volum entweder mit Alkali oder durch Kochen der Flüssigkeit mit dem Hydrate einer Erde, und vorzugsweise der Talkerde, niedergeschlagen werden können. Die meisten vegetabilischen Salzbasen sind in Wasser wenig löslich. Sie schlagen oft vegetabilische Farbstoffe mit sich nieder, welche nach Umständen, theils mit sehr schwacher Kali-Auflösung, theils mit schwachem, kalten oder lauen Spiritus ausgezogen werden können. Die niedergeschlagene Salzbasis wird hierauf in kochendem, wasserfreiem Alkohol aufgelöst, aus dem sie theils beim Erkalten, theils durch Abdestilliren desselben erhalten werden kann; oft hängen ihnen die fremden Farbstoffe so innig an, dass sie hierauf mit einer Säure zu einem Salze verbunden werden müssen, dessen Auflösung in Wasser mit

Blutlaugenkohle gekocht wird, wodurch sich die Auflösung entfärbt und das Salz rein zurücklässt, worauf man die Base mit einem Alkali niederschlägt. Auch die Eigenschaft der Eichengerbsäure, mit den vegetabilischen Salzbasen schwerlösliche Verbindungen zu bilden, kann man zur Darstellung derselben anwenden. Man fällt die Base mit einer frisch bereiteten Galläpfelinfusion, sammelt den Niederschlag, löst ihn in Alkohol und fällt mit einer Lösung von neutralem, essigsaurem Bleioxyd. Das eichengerbsaure Bleioxyd wird abgeschieden, die Flüssigkeit filtrirt, durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, und aus dem essigsauren Salz die Base alsdann mit Alkali gefällt. Nach Henry's Vorschrift verfährt man folgendermassen: Nachdem man den Pflanzenstoff so viel wie möglich mit saurem Wasser extrahirt hat, sättigt man die Flüssigkeit bis zur anfangenden Fällung mit Alkali und mischt dann so lange von einer frischen Galläpfelinfusion hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt; dieser, welcher ein zweifach gerbsaures Salz der Basis ist; wird nach dem Auswaschen noch feucht mit überschüssigem Kalkerdehydrat angerührt und der Luft ausgesetzt, wobei die Gerbsäure bald zerstört zu werden anfängt. Die Masse wird blau, grün und zuletzt braun, was unter dem Einfluss der überschüssigen Base sehr rasch geschieht. Sie wird im Wasserbad getrocknet und nachher mit siedendem Alkohol oder Aether behandelt, wodurch die Salzbase aus der Kalk-Verbindung ausgezogen wird. Nach Henry sind diese gerbsauren Salze in Wasser so schwer löslich, dass man sich bei gerichtlich-medicinischen Untersuchungen der Eichengerbsäure zur Entdeckung der geringsten Mengen bedienen kann; in solchen Fällen concentrirt man die Flüssigkeit, worin man eine Pflanzenbase zu vermuthen Ursache hat, neutralisirt sie genau, und fällt mit Galläpfelinfusion, aus welchem Niederschlag, der auch andere Gerbsäure-Verbindungen enthalten kann, die eichengerbsaure Pflanzenbase mit Alkohol oder mit schwacher Salzsäure ausgezogen und abgeschieden, und an den ihr eigenthümlichen Eigenschaften erkannt werden kann. — Die übrigen Gerbsäuren geben keine so schwerlöslichen Verbindungen, dass man sich ihrer Auflösungen zu dem obigen Endzwecke bedienen kann.

Mehrere der vegetabilischen Salzbasen sind flüchtig und

lassen sich überdestilliren, wenn man ihre salzartigen Verbindungen in Vermischung mit kaustischem Kali der Destillation unterwirft. Andere werden aus ihrer gemischten Lösung in Wasser mit Aether ausgezogen und bleiben zurück, wenn man den Aether freiwillig verdunsten lässt.

Viele dieser Salzbasen haben die Eigenschaft, die blaue Farbe, sowohl auf Lackmuspapier als von Lackmustinctur, wenn sie durch eine Säure schwach geröthet waren, wieder herzustellen, so wie auch den Veilchensyrup grün zu färben; sie wetteifern daher in ihren alkalischen Eigenschaften mit den alkalischen Erden, mit Bleioxyd, Eisen- und Mangan-Oxydul, und sie schlagen die meisten Metalloxydsalze nieder. Sie haben gewöhnlich einen höchst bitteren und unangenehmen Geschmack, den sie dem Wasser mittheilen, selbst wenn dieses nur unmerkliche Spuren von ihnen aufnimmt. Viele derselben krystallisiren, alle geben mit Säuren Salze, wobei sie jedoch, durch die grosse Anzahl einfacher Atome, welche sie enthalten, von einer unbedeutenden Quantität von den Säuren gesättigt werden, im Vergleich mit den unorganischen Salzbasen, welche aus einer sehr geringen Anzahl einfacher Atome bestehen. Ihre Salze werden meistens vollkommen neutral, und sie können auch Salze mit der doppelten Portion Säure hervorbringen. Basische Salze von denselben sind noch nicht mit Sicherheit bekannt. Diese Salze zeichnen sich, wie die Basen selbst, durch einen bitteren Geschmack aus. Sie sind meistens krystallisirbar, aber viele derselben bilden auch nur gummiähnliche Massen; mehrere werden in Gestalt unauflöslicher Flocken gefällt, welche jedoch mehrentheils in einem Ueberschuss von Säure auflöslich sind. Mit verschiedenen Metalloxydsalzen können sie Doppelsalze bilden. Concentrirte Schwefelsäure, so wie auch starke Salpetersäure, zerstören die vegetabilischen Salzbasen, gleich wie die anderen Pflanzenstoffe. Salpetersäure verwandelt sie alle in Oxalsäure, und mit den meisten erzeugt sie Welter's bittere, verpuffende Materie. — Mit Schwefel oder Phosphor hat man sie noch nicht verbinden können. Wie sie sich zu den Salzbildern verhalten, ist noch nicht mit Sicherheit ausgemittelt. Einige von ihnen scheinen wie andere Basen eine Zersetzung des Wassers zu bewirken, in Folge deren sich die Basis in die Wasserstoffsäure

und Sauerstoffsäure, die dabei entstehen, theilt; andere dagegen werden auf verschiedene Weise von den Salzbildern zersetzt und dadurch verschiedentlich gefärbt, gewöhnlich gelb, roth oder braun. Donné glaubte in diesem ungleichen Verhalten ein Mittel zur Unterscheidung der einzelnen Basen von einander zu finden; allein die Farben scheinen durch so unbedeutende Umstände verändert zu werden, dass man niemals dieselben Nuancen zweimal erhält. Am besten werden die vegetabilischen Basen von kochendem, wasserfreien Alkohol aufgelöst, und wenn diese Auflösung gesättigt war, so setzt sich der grösste Theil beim Erkalten ab. Einige werden leicht von Aether aufgelöst, andere wieder nur sehr unbedeutend davon aufgenommen.

Aus den neutralen Auflösungen der meisten bis jetzt bekannten vegetabilischen Salzbasen wird die Base von Galläpfelinfusion niedergeschlagen, wobei man sich jedoch zu erinnern hat, dass eine Lösung von Galläpfelextract nicht alle die Basen fällt, welche von der Infusion gefällt werden. O. Henry, welcher die von den folgenden 13 Basen gebildeten Verbindungen dieser Art untersucht hat, nämlich von Morphin, Codein, Narcotin, Strychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Emetin, Delphinin, Veratrin, Atropin, Aconitin und Coniin, gibt an, dass sie, mit reiner Eichengerbsäure aus den Lösungen der neutralen Salze der Basen gefällt, zweifach-eichengerbsaure Verbindungen bilden, die im Ansehen und chemischen Verhalten einander so gleichen, dass ihre allgemeinen Charactere hier zusammengestellt werden können. Von der reinen Säure gebildet, sind sie farblos, von Galläpfelinfusion gelblich; in der Luft trocknen sie zu einem Pulver, welches chemisch gebundenes Wasser enthält und sehr oft schimmelig riecht; bei gelinder Hitze schmelzen sie zu einer harzähnlichen Masse, welche in der Wärme Perlmutterglanz hat und weich ist, in der Kälte dagegen spröde und leicht zu pulvern ist. In kaltem Wasser sind sie fast unlöslich, in siedendem werden sie aber in bemerklicher Menge aufgelöst; die Lösung schmeckt zusammenziehend, und setzt beim Erkalten das Aufgelöste in Gestalt einer harzähnlichen Masse ab, die auf der Oberfläche des Wassers schwimmt. Auch von siedendem Alkohol von 0,88 spec.

Gew. und darüber werden sie aufgelöst; die Lösung wird von Wasser gefällt. In Aether sind sie wenig löslich. Die Auflösung schmeckt mehr zusammenziehend als bitter, und hinterlässt nach dem Abdampfen die Verbindung unkrystallisirt. Auch von einigen verdünnten Säuren werden sie gelöst. In der Luft werden sie auf Kosten des Sauerstoffs der letzteren, unter Bildung von Kohlensäuregas, langsam in gallussaure Salze verwandelt, und werden dann zum grossen Theil von Wasser gelöst. Von den Hydraten der Erden oder Metalloxyde werden diese eichengerbsauren Basen zersetzt, und die freigewordene Pflanzenbase lässt sich alsdann mit Alkohol ausziehen. Von Leimsolution werden sie zersetzt, aber nicht so vollständig, dass die Basen rein und krystallisirt erhalten werden könnten. Wie sich die neutralen eichengerbsauren Basen verhalten, ist nicht untersucht. — Da das eben Angeführte für die meisten dieser Verbindungen gilt, so werde ich in dem Folgenden bei den einzelnen Basen nichts weiter von deren eichengerbsauren Salzen erwähnen.

Hinsichtlich ihrer Zusammensetzung kommen die vegetabilischen Salzbasen darin überein, dass sie alle, ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, noch Stickstoff enthalten. Sie geben bei der trocknen Destillation, ausser den gewöhnlichen Producten der Pflanzenstoffe, eine Portion kohlensaures Ammoniak und hinterlassen viel Kohle. Die am genauesten gekannten sind einerseits von Pelletier und Dumas, andererseits von Liebig mit vieler Sorgfalt analysirt worden, und an ihrem Orte werde ich die Resultate ihrer Versuche angeben. Hier will ich nur im Allgemeinen erwähnen, dass sie alle zwischen $^{2}/_{3}$ und $^{3}/_{4}$ ihres Gewichts Kohlenstoff enthalten, welcher also ihr reichlichster Bestandtheil ist. Ihr Gehalt an Sauerstoff ist dagegen weniger bedeutend, und das Verhältniss, in welchem sie die Säuren sättigen, hat mit dem keine Aehnlichkeit, in welchem die unorganischen Salzbasen davon neutralisirt werden.

Wie diese Basen zusammengesetzt betrachtet werden müssen, kann gegenwärtig noch nicht bestimmt werden. Man könnte fragen, ob sie nicht als Oxyde eines zusammengesetzten Radicals, welches aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestände, betrachtet werden müssten. Aber diese Ansicht ist in gewisser Hinsicht mit mehreren Verhältnissen

in Widerspruch. Man hat vergebens versucht, diese Basen mit der electrischen Säule in Sauerstoff und ein solches Radical zu zersetzen, welches sich nicht einmal zeigte, wenn Quecksilber der negative Leiter war. Vergleicht man ferner den Sauerstoffgehalt derselben mit dem Sauerstoffgehalt der Menge irgend einer Säure, welche mit der Base ein neutrales Salz bildet, so ergibt sich zwischen den Sauerstoffmengen kein solches multiples Verhältniss, wie bei den Salzen mit unorganischen Basen, wo für jedes Atom Sauerstoff, welches in der Base enthalten ist, 1 Atom der Säure erforderlich ist, um damit ein neutrales Salz zu bilden. Die organischen Basen dagegen enthalten viele Atome Sauerstoff, oft eine multiple Anzahl von der der Säure, und die Verminderung der basischen Eigenschaften, welche bei den unorganischen Basen durch eine vermehrte Anzahl von Sauerstoff-Atomen verursacht wird, wird auf keine Weise bei den organischen beobachtet. Aus diesen Umständen, verglichen mit dem grossen Atomgewicht der organischen Basen, dürfte man wohl schliessen können, dass, wenn auch ein oxydirter Körper darin enthalten wäre, dieser nicht die Ursache der basischen Eigenschaften sei, sondern dass man sich nach einem wahrscheinlicheren Verhältnisse umsehen müsse.

In Betreff dieser Basen hat Liebig die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass sich ihr Sättigungsvermögen für Säuren ganz nach ihrem Stickstoffgehalt richtet, so dass 1 Atomgewicht, oder die Menge, welche 1 Atom einer Säure sättigt, stets ein Doppelatom Stickstoff enthält, oder mit andern Worten, gerade die Menge von Stickstoff, welche darin enthalten sein müsste, wenn die organischen Basen ein Doppelatom oder das für 1 Atom Säure gewöhnliche Aequivalent von Ammoniak enthielten. Wenn es sich auf der einen Seite zeigt, dass die basischen Eigenschaften nicht auf der Anzahl von Sauerstoff-Atomen beruhen, dagegen aber in einem directen Verhältniss zum Stickstoff stehen, so scheint es, als habe man darin einen Schlüssel zur Lösung des Räthsels gefunden. Es ist nämlich nicht unwahrscheinlich, dass diese Basen ihre alkalische Eigenschaft von einem Doppelatom Ammoniak haben, welches darin mit einem stickstofffreien oxydirten Körper verbunden ist, der für sich selbst wohl nicht basisch ist, aber mit in alle die Salze eingeht,

die das damit verbundene Ammoniak bildet, gleichwie z. B. der Aether in der Aetherschwefelsäure oder die Benzoësäure in der Benzoëschwefelsäure diese Säure in allen ihren Salzen begleitet. Es ist gewiss kein Umstand, welcher dagegen streitet, dass die Basen mit der Zusammensetzung der eben erwähnten Säuren analog zusammengesetzt sein könnten, und ich halte wirklich die angeführte Hypothese gegenwärtig für die einzige, welche auf eine einigermaasen befriedigende Weise die Ansichten über das Zusammensetzungs-Verhältniss dieser Basen aufklärt. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu beweisen, bedürfte es zwar des Beweises, dass der Stickstoff, welchen diese Basen enthalten, darin wirklich als ein Bestandtheil von Ammoniak enthalten sei. Aber ein solcher Beweis kann schwerlich mit Zuverlässigkeit geführt werden, weil, wenn aus den Basen das Ammoniak ausgeschieden wird, dasselbe gut aus der leichten, durch den Einfluss starker Reagentien bewirkten Umsetzung der Bestandtheile erklärt werden kann, und, wenn dasselbe nicht daraus dargestellt werden kann, es in der Basis der Hypothese liegt, dass das Ammoniak und der oxydirte Körper unzertrennlich sein werden, weil sie sich gleichzeitig und gemeinschaftlich mit dem darauf wirkenden Körper vereinigen, und gleich unzertrennbar sein müssen, wie in dem Beispiele der erwähnten Säuren die Säure und das damit verbundene Oxyd. Wenn also Matteucci zu zeigen sucht, dass z. B. das Morphin, in Wasser aufgelöst und der zersetzenden Einwirkung einer kräftigen elektrischen Säule ausgesetzt, auf der negativen Seite Ammoniak ausgebe, so beweiset dieses, im Ganzen genommen, nicht viel mehr, als wenn das Ammoniak durch trockene Destillation daraus erhalten worden wäre, weil dieses Ammoniak ganz bestimmt durch Umsetzung der Bestandtheile in anderen Verhältnissen entstanden ist, ohne welche es durchaus nicht frei werden konnte. Von einer anderen Seite hat Liebig den folgenden Versuch als unvereinbar mit der Annahme eines Ammoniaksalzes in diesen Basen betrachtet: Wenn man cyansaures Silberoxyd genau mit dem salzsauren Salze irgend einer Pflanzenbase zersetzt, so erhält man von dieser das cyansaure Salz, worin also zufolge der Hypothese, cyansaures Ammoniak gefunden werden sollte, welches bekanntlich durch Auflösen in Wasser und

Abdunsten der Auflösung Harnstoff hervorbringt. Aber dieses geschieht hier nicht, sondern die Cyansäure wird allein nur zerstört, wie in einem cyansauren Salze mit einer oxydirten Basis, und die vegetabilische Salzbasis wird in ihren Eigenschaften unverändert abgeschieden. Inzwischen scheint es dabei sehr wahrscheinlich, dass die Verwandtschaft, welche zwischen dem Ammoniak und dem damit verbundenen Oxyde statt findet, bedeutend stärker sein kann, als das Umsetzungsbestreben, worauf die Bildung des Harnstoffs sich gründen würde, und ausserdem kann selbst das Oxyd auf eine katalytische Weise der Bildung von Harnstoff hinderlich sein.

Wenn man die alkalischen Eigenschaften dieser Basen von etwas anderem als von Ammoniak ableiten will, so würde der Umstand fast nicht erklärbar sein, dass, wenn eine solche wasserfreie Base in dem Strome einer gasförmigen Wasserstoffsäure von einem Salzbilder gelinde erwärmt wird, sie die Säure aufnimmt und damit ein Salz bildet, ohne dass Wasser abgeschieden wird, was sich ganz so verhält, wie es geschehen muss, wenn Ammoniak der basische Theil darin ist. Dagegen müsste Wasser abgeschieden werden, wenn diese Körper wirkliche Sauerstoff-Basen wären. Ein Einwurf hiergegen liegt wohl in dem von Liebig bemerkten Umstande, dass, obgleich die meisten Salze der Sauerstoffsäuren mit organischen Basen wirklich unabscheidbares Wasser zurückhalten, gleich wie es der Fall sein muss, wenn Ammoniak die Basis ist, aus dem schwefelsauren Strychnin doch alles Wasser ausgeschieden wird, so dass das Salz als ein Ammoniaksalz und nicht als ein Salz von Ammoniumoxyd betrachtet werden kann. Wenn aber ein entsprechendes Salz von Ammoniak und Schwefelsäure ohne Wasser gefunden wird, welches sich auch auf nassem Wege erhält, so enthält das beobachtete Factum eigentlich keine Widerlegung der angenommenen Hypothese, welche wir übrigens für nichts Anders ausgeben, als die für gegenwärtig wahrscheinlichste Betrachtungsweise der innern Natur der vegetabilischen Salzbasen.

Da man zuweilen eine vegetabilische Salzbasis in ihrer Verbindung mit unorganischen Säuren in einer Formel auszudrücken hat, so pflegt man sie mit ihren zwei Anfangsbuchstaben, über welche man ein Plus-Zeichen (+) setzt, zu bezeichnen, gleich

wie man über die Säuren ein Minus-Zeichen (—) setzt, anzudeuten, z. B. $\overset{+}{\mathrm{Mo}}$, Morphin, $\overset{+}{\mathrm{Br}}$, Brucin. Sind die zwei ersten Buchstaben gleich, so setzt man zu dem Anfangsbuchstaben den ersten ungleichen, z. B. $\overset{+}{\mathrm{Cd}}$, Codeïn, $\overset{+}{\mathrm{Cn}}$, Coniin.

Von mehreren der vegetabilischen Salzbasen werden in der Heilkunde sehr wichtige Anwendungen gemacht.

Morphin.

Das Opium, welches der aus den verletzten Saamenköpfen des Mohns ausgeflossene, eingetrocknete Milchsaft ist, und eines der ausgezeichnetsten Mittel in der Heilkunde ausmacht, enthält nicht weniger als vier Salzbasen, die sich einander sehr ähnlich sind. Die eine davon wurde schon 1803 von Derosne entdeckt, und lange Derosne's krystallisirtes Opium-Salz genannt, und die andere wurde 1804 gleichzeitig von Sertürner und Seguin aufgefunden, ohne dass jedoch damals ihre Eigenschaft als Salzbasis bemerkt wurde. Bei einer erneuerten Arbeit über das Opium erwies Sertürner 1816 diese Eigenschaften bei dem von ihm entdeckten krystallinischen Stoff, welchen er Morphium nannte, was man später in *Morphin* umgeändert hat. Derosne's krystallisirende Substanz wurde zum Unterschied *Narcotin* genannt. Die andern beiden Basen im Opium sind das *Codeïn* und das *Thebaïn*, beide erst kürzlich entdeckt, das erstere von Robiquet, das letztere von Pelletier. Die andern krystallisirbaren, nicht basischen Stoffe, die noch ausserdem im Opium enthalten sind, werde ich bei diesem selbst anführen.

Der Vorschriften zur Darstellung des Morphins gibt es viele, und es würde zwecklos sein, sie hier alle anzuführen; im Allgemeinen ist zu bemerken, dass bei den meisten derselben keine gehörige Rücksicht zur Erhaltung eines von den drei übrigen Basen gänzlich befreiten Morphins genommen worden ist.

Sertürner's Darstellungsweise war, das Opium mit verdünnter Essigsäure anzurühren, die erweichte Masse so lange mit Wasser auszulaugen, als dieses noch etwas aufnahm, und die hierauf concentrirte Flüssigkeit mit kaustischem Ammoniak niederzuschlagen. Dadurch wurde das Morphin in Gestalt eines grauen Niederschlags und offenbar

mit Narcotin vermischt erhalten, und war schwer von seinem Farbstoff zu befreien.

Robiquet hat vorgeschlagen, man solle die Infusion von Opium, nachdem man sie stark concentrirt hat, 1/4 Stunde lang mit ungefähr 2 pCt. vom Gewicht des Opiums Magnesia kochen. Diese Anwendung von Magnesia vor anderen Alkalien hat indessen keinen andern bestimmten Vorzug, als dass ein Ueberschuss davon für die übrigen in der Flüssigkeit aufgelösten Stoffe unschädlich ist, was jedoch auch mit Ammoniak der Fall ist, dessen Anwendung aber Robiquet vermeiden wollte, um sich überzeugen zu können, dass die alkalischen Eigenschaften des Niederschlags nicht davon herrührten. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag besteht aus mehreren Substanzen. Der färbende Stoff darin und eine Portion Narcotin wird mit *Spiritus vini rectificatus* durch Digestion bei + 50° bis 60° ausgezogen, worauf das Unaufgelöste mit etwas kaltem Spiritus gewaschen, ausgepresst, getrocknet und darauf mit wasserfreiem Alkohol gekocht wird, so lange sich noch bei wiederholtem Kochen mit frischem Alkohol etwas auflöst. Die kochende Flüssigkeit wird sogleich filtrirt und setzt beim Erkalten Morphin in Krystallen ab, die aber von Neuem in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt werden müssen, damit sie völlig farblos werden. Aber auch auf diese Art bekommt man das Morphin sehr durch Narcotin verunreinigt.

Eine von den Methoden, wodurch diese Basen am besten von einander getrennt zu werden scheinen, ist folgende: Das Opium wird mit Wasser ausgezogen, worauf man zur Extractdicke abdampft. 3 Theile von diesem Extract werden mit 1 1/2 Th. Wassers angerührt und hierauf in einer Retorte mit 20 Th. Aether vermischt. Die Retorte wird mit einer Vorlage versehen, die Masse in's Kochen versetzt, und nachdem 5 Th. Aether überdestillirt sind, hat der in der Retorte bleibende Aether das Narcotinsalz aus dem Extracte ausgezogen, wo man dann die Operation unterbricht, den Aether, so heiss er ist, in ein besonderes Gefäss ausgiesst, und den Theil der Aetherauflösung, der nicht vollkommen von der Extract-Auflösung abgegossen werden kann, mit den 5 Th. überdestillirten Aethers abspühlt. Das übrige dünne Extract wird nach dem Erkalten mit sehr wenig Wasser verdünnt, und nach einer Weile von einem krystallinischen Niederschlag

abgegossen, welcher ebenfalls hauptsächlich aus Narcotinsalz besteht. — Hierauf verdünnt man es mit noch mehr Wasser und schlägt mit kaustischem Ammoniak nieder. *) Der Niederschlag wird auf's Filtrum genommen; aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich beim Erwärmen noch eine kleine Portion Morphin ab, das man wegnimmt. Der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und dann mit 3 Mal so viel Spiritus von 0,84, als man Opium angewendet hat, und 6 pCt. vom Gewichte des angewandten Opiums Blutlaugenkohle gekocht; die hierauf kochendheiss filtrirte Auflösung setzt beim Erkalten Morphin in farblosen Krystallen ab. Die erkaltete Flüssigkeit wird von Neuem mit dem Rückstand gekocht, so lange sich noch beim Erkalten Krystalle absetzen, worauf man den Alkohol bis auf ⅔ abdestillirt und das darin noch aufgelöste Morphin sich absetzen lässt. — Man kann auch das durch Ammoniak niedergeschlagene Morphin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen, mit Blutlaugenkohle kochen und dann das reine Morphin durch kaustisches Ammoniak ausfällen, und es ist klar, dass, wenn man Morphinsalze bereiten will, man die Behandlung mit Alkohol nicht nöthig hat, sondern dass man das Morphin in der Säure auflöst, die Auflösung mit Kohle reinigt und zur Krystallisation abdampft.

Auf die Eigenschaft des Narcotins, von Kochsalz-Auflösung niedergeschlagen zu werden, hat Wittstock in Berlin folgende Bereitungsart eines narcotinfreien Morphins gegründet: 1 Th. gepulvertes Opium wird mit 8 Th. Wasser, dem ¼ concentrirte Chlorwasserstoffsäure zugesetzt ist, 6 Stunden lang digerirt. Nach dem Erkalten wird die dunkelbraune Extraction abgegossen und die ganze Operation noch zweimal wiederholt. In den vermischten Extractionen werden hierauf 4 Th. Kochsalz aufgelöst. Die milchicht gewordene Flüssigkeit klärt sich nach einigen Stunden, indem sich

*) Im Fall man nicht das Opiumextract mit Aether behandelt, sondern sogleich die Opiuminfusion niederschlägt, muss man, nach Hottot's Vorschrift, die freie Säure der Auflösung erst genau mit Ammoniak neutralisiren, wobei, neben etwas Narcotin, eine eigene fette Materie gefällt wird, welche sich auf keine andere Weise vollständig vom Morphin trennen lässt, und die bei Behandlung mit Aether von demselben ausgezogen wird.

ein brauner, käseartiger Niederschlag absondert; die davon abgegossene Flüssigkeit hat die Farbe von Franzwein. Sie wird nun mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, etwas erwärmt und 24 Stunden stehen gelassen, worauf man den Niederschlag abfiltrirt, mit ein wenig Wasser auswäscht und trocknet. Die Menge desselben beträgt gewöhnlich 1/4 vom Gewicht des Opiums. Er wird hierauf mit Alkohol von 0,82 vollständig ausgezogen, wobei 1/3 vom Niederschlag zurückbleibt, der aus mekonsauren, äpfelsauren und phosphorsauren Salzen und Farbstoff besteht. Der Alkohol wird abdestillirt, wobei 1/10 bis 1/8 vom angewandten Opiumpulver wenig gefärbtes, krystallinisches Morphin zurückbleibt. Dasselbe kann indessen noch etwas Narcotin enthalten, zumal wenn man anfangs den Opiumauszug nicht völlig mit Kochsalz gesättigt hatte. Man löst daher das erhaltene Morphin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. Das Ganze gerinnt dann zu einer federartigen Salzmasse, welche man zwischen Leinwand oder Löschpapier stark auspresst, wobei das mit der Säure nicht krystallisirende Narcotin mit der Lauge abfliesst. Durch Umkrystallisiren des so erhaltenen chlorwasserstoffsauren Morphins erhält man ein silberweisses Salz, das durch Zersetzung mit Ammoniak, Auflösung in Alkohol und Abdampfen ein farbloses, narcotinfreies Morphin liefert.

Ein nach anderen Methoden gewonnenes, narcotinhaltiges Morphin kann man, nach Wittstock, auf folgende Arten reinigen: Man löst ein solches Gemenge in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf, dampft zur Krystallisation ab, wobei nur Morphinsalz krystallisirt, welches man durch starkes Auspressen von der narcotinhaltigen, nicht krystallisirenden Mutterlauge befreit. Oder man sättigt die Auflösung des Gemenges in Chlorwasserstoffsäure mit Kochsalz, wobei die Flüssigkeit milchicht wird, und das Narcotin sich nach einigen Tagen in warzenförmigen, krystallinischen Zusammenhäufungen abscheidet, worauf man das Morphin durch Ammoniak fällt. Oder endlich, man setzt zu der Auflösung des Gemenges in verdünnter Chlorwasserstoffsäure verdünnte kaustische Kalilauge; ein kleiner Ueberschuss davon löst augenblicklich das ausgeschiedene Morphin auf, während sich das Narcotin käseartig ausscheidet. Ein grosser Ueberschuss von Lauge

würde, wenn sie längere Zeit mit dem Narcotin in Berührung bleibt, auch etwas von diesem auflösen, weshalb es auf jeden Fall gut ist, gleich nach Behandlung mit der Lauge die alkalische Morphin-Auflösung abzufiltriren.

Duflos hat bemerkt, dass zweifach-kohlensaures Kali aus der Opiumlösung das Narcotin und nicht das Morphin fällt, und hat hierauf eineBereitungsmethode beider gegründet. Das Morphin wird folgendermaasen erhalten: 4 Pfund in kleine Stücke zerschnittenes Opium werden dreimal nach einander mit hinreichend vielem kaltem Wasser macerirt und der Rückstand ausgepresst. Die erhaltene Lösung wird filtrirt, und alsdann ½ Pfund zweifach-kohlensaures Kali ohne Hülfe von Wärme darin aufgelöst. Der dabei gebildete Niederschlag wird abfiltrirt, und die klare Flüssigkeit hierauf so lange gekocht, bis alles Kalisalz in neutrales Salz verwandelt ist. Die Flüssigkeit lässt man alsdann 24 Stunden lang ruhig stehen, während dessen das Morphin in schmutzigweissen Krystallen herauskrystallisirt, die man mit heissem Wasser abwäscht. Durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure wird es gereinigt; man vermischt die Auflösung mit Alkohol, so dass alles zusammen 9 Pfund ausmacht, und schlägt mit kaustischem Ammoniak in geringem Ueberschuss nieder. Nach 24 Stunden hat sich alles Morphin in Krystallen abgesetzt, die man nochmals derselben Operation unterwirft, um sie vollkommen farblos zu erhalten. Es beträgt 4 Unzen. Aus den spirituösen Flüssigkeiten, die man mit einer Säure genau neutralisirt und zur Wiedergewinnung des Alkohols destillirt, setzt sich noch ein wenig Morphin ab.

Thiboumèry hat auf den Umstand, dass das Morphin aus seinen Salzen nicht durch Kalkerdehydrat gefällt wird, wodurch dagegen andere Basen gefällt werden, eine Methode gegründet, das Morphin von Narcotin und Thebaïn zu befreien. In der Lösung bleibt dann Morphin mit Kalkerde verbunden, und kann daraus gefällt werden, wenn diese Erde genau mit Salzsäure gesättigt und die Lösung einige Zeit an einem kühlen Orte verwahrt wird. Couërbe gibt an, dass diese Methode, direct auf eine Opiuminfusion angewandt, das Morphin sogleich rein und bis zu 10 Drachmen aus einem Pfunde Opium liefere.

Der nach der Ausziehung mit Wasser übrig bleibende Theil von Opium enthält noch sowohl Morphin, als Narcotin, die man durch Digestion mit verdünnter Essigsäure auszieht, worauf man die filtrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz abdampft, zur Abscheidung der Basen mit Aether behandelt, und das in Aether unauflösliche Morphinsalz auf die erwähnte Art durch Ammoniak zersetzt. — Man hat auch vorgeschlagen, den ausgewaschenen Rückstand vom Opium zuerst mit kaustischem Ammoniak auszuziehen, das, ausser Harz und Farbstoff, die Säure aufnimmt, dann mit kaltem Spiritus auszuwaschen und zuletzt den Rückstand mit Alkohol zu kochen, welcher die Basen auflöst.

In reinem isolirten Zustande aus seiner Auflösung in Alkohol angeschossen, bildet das Morphin kleine, farblose, glänzende Krystalle. Durch kaustisches Ammoniak aus einer Auflösung eines seiner Salze niedergeschlagen, bildet es weisse, käseartige Flocken, die bisweilen, indem sie sich ansammeln, krystallinisch werden. Diese Krystalle sind, nach Liebig, ein Morphinhydrat, und verlieren beim vorsichtigen Erhitzen 6⅓ Proc. Wasser, was nach Liebig's Berechnung 1 Atom auf 2 Atome Morphin ausmacht. Die Krystalle werden dabei undurchsichtig, weiss. Weiter erhitzt schmilzt das wasserfreie Morphin ohne Zersetzung, und bildet eine gelbe, geschmolzenem Schwefel nicht unähnliche Flüssigkeit, die beim Erstarren weiss und krystallinisch wird. An offner Luft stärker erhitzt, riecht es wie Harz, raucht, und entzündet sich mit einer lebhaften, rothen und rusenden Flamme, mit Hinterlassung unverbrannter Kohle. Nach den Versuchen von Duflos bedarf das Morphin 1000 Theile kalten, aber nur 400 Theile kochenden Wassers, um aufgelöst zu werden. Nach Anderen bedarf es nur 100 Theile kochenden Wassers. Diese Verschiedenheit in den Angaben kommt wahrscheinlich davon her, dass zu den Versuchen das Morphin von verschiedener Reinheit angewendet worden ist. Der aufgelöste Theil krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Die warme Auflösung stellt nicht allein die blaue Farbe auf geröthetem Lackmuspapier wieder her, sondern färbt auch die gelbe Curcumä- und Rhabarber-Farbe braun. Es wird von 40 Th. kalten, und von 30 Th. kochenden, wasserfreien Alkohols aufgelöst. Nach Duflos lösen 100 Th. Spiritus von 0,83

spec. Gew. im Sieden 7½ Th. Morphin auf, wovon beim Erkalten wieder 2½ Th. krystallisiren. In Aether ist es wenig oder nicht auflöslich, wodurch es ziemlich gut von Narcotin getrennt werden kann, welches sich darin ziemlich leicht auflöst. Es löst sich auch in fetten und flüchtigen Oelen auf, und kann mit Campher zusammengeschmolzen werden. Nach den Versuchen von Wittstock löst sich das reine Morphin in kaustischem Kali und Natron auf, weshalb man diese Alkalien nicht zu seiner Fällung anwenden kann. Aus dieser Auflösung krystallisirt es in dem Maase, als das Alkali aus der Luft Kohlensäure anzieht. Auch von kaustischem Ammoniak wird es aufgelöst, wiewohl in viel geringerer Menge, daher man bei der Fällung desselben durch Ammoniak keinen zu grossen Ueberschuss davon anwenden darf. Nach Duflos lösen 117 Th. kaustischen Ammoniaks von 0,97 spec. Gew. in der Wärme 1 Th. Morphin auf, welches sich nach der Verflüchtigung des Ammoniaks wieder absetzt. — Kalkerdehydrat gibt mit Morphin, wie bereits oben erwähnt, eine lösliche Verbindung. Leitet man Kohlensäuregas in die Auflösung derselben, so fällt Morphin mit kohlensaurem Kalk untermischt nieder. Obgleich es zufolge der von Duflos angegebenen Darstellungsmethode des reinen Morphins mit zweifach-kohlensaurem Kali scheinen möchte, als wäre das Morphin auch in dem zweifach-kohlensauren Alkali auflöslich, so fand Duflos doch, dass dieses das Morphin aus neutralen Morphinsalzen fällt, was dagegen nicht geschieht, wenn die Flüssigkeit vor dem Zusatz des zweifach-kohlensauren Kali's überschüssige Säure enthält. Dass das Morphin daher nicht durch zweifach-kohlensaures Kali aus der Opiuminfusion gefällt wird, schreibt Duflos der darin enthaltenen freien Säure zu.

Die Zusammensetzung des Morphins ist von mehreren Chemikern untersucht worden, nämlich von Bussy, Pelletier und Dumas, Brande und Liebig.

	Bussy.		Pellet. u. Dumas.		Brande.
Kohlenstoff	69,0	—	72,02	—	72,0
Wasserstoff	6,5	—	7,61	—	5,5
Stickstoff	4,5	—	5,53	—	5,5
Sauerstoff	20,0	—	14,84	—	17,0.

Von diesen gibt Bussy's Analyse folgende Anzahl von

Atomen: 36 Kohlenstoff, 40 Wasserstoff, 2 Stickstoff und 8 Sauerstoff; Pelletier's und Dumas's gibt 38 Kohlenstoff, 49 Wasserstoff, 2 Stickstoff und 6 Sauerstoff. Nach der ersten Angabe wiegt das Atom vom Morphin 3934, und nach der letzteren 3987,34. Berechnen wir aber das Atomgewicht nach der Quantität von Schwefelsäure, welche davon genau neutralisirt wird, so wird es 4020,6, was sich mehr dem analytischen Resultate der beiden letzteren nähert.

Liebig fand für das Morphin folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	72,340	—	34	—	72,20
Wasserstoff	6,366	—	36	—	6,24
Stickstoff	4,995	—	2	—	4,92
Sauerstoff	16,299	—	6	—	16,66.

Das hiernach berechnete Atomgewicht, $\overset{+}{Mo}$, ist 3600. Durch Sättigung des Morphins mit trocknem Salzsäuregas wurde es ausserdem zu 3613 gefunden, was also das Resultat der Analyse bestätigt. Die rationelle Formel für das Morphin ist $NH^3 + C^{34}H^{30}O^6$.

Die *Morphinsalze* erhält man durch Auflösung des Morphins in verdünnten Säuren bis zur Sättigung, und Abdampfen der Auflösung. Sie sind farblos und die meisten krystallisiren. Sie haben einen sehr scharfen und unangenehm bittern Geschmack. Ihre Auflösung wird von kohlensauren Alkalien gefällt; werden sie in sehr verdünntem Zustand mit Ammoniak im Ueberschuss vermischt, so entsteht kein Niederschlag, oder er löst sich wieder auf, aber beim Erwärmen setzt er sich ab. Als characteristisch giebt man folgende Kennzeichen für das Morphin an: 1) Morphin und seine Salze, in fester Form, mit gewöhnlichem Scheidewasser übergossen, werden roth gefärbt, was nachher in Gelb übergeht; aber dies ist auch mit Strychnin, Brucin und ihren Salzen der Fall. Mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es schmutzig grün. 2) Mit Jodsäure, selbst in sehr verdünntem Zustand, in Berührung gebracht, zersetzt es diese Säure unter Abscheidung von Jod, (nach Serullas). 3) Mit einer Auflösung von neutralem Eisenchlorid, oder im Allgemeinen mit einem aufgelösten neutralen Eisenoxydsalze vermischt, ertheilt das Morphin oder ein Morphinsalz, nach

Robinet, dem Gemische eine schöne und, nach ungleicher Verdünnung, mehr oder weniger tief blaue Farbe, welche durch zugesetzte überschüssige Säure verschwindet, aber wieder zum Vorschein kommt, wenn diese mit Alkali gesättigt wird. Die Farbe wird durch Erhitzen, durch Alkohol und durch Essignaphtha, aber nicht durch Aether zerstört. Pelletier hat die Ursache dieser blauen Färbung auszumitteln gesucht. Er fand, dass sich das Morphin ohne Fällung von Eisenoxyd in Eisenchlorid auflöst, dass dieses blau wird, dass sich aber die Farbe durch den Einfluss der Luft vermindert und sich zuletzt Eisenoxyd niederschlägt. Den Vorgang hierbei erklärt er so, das sich Morphin auf Kosten des Eisenoxyds zu einem sauren Körper oxydire, und dass sich in der Flüssigkeit ein blaues Eisenoxydulsalz bilde, welches er *morphite de fer* nennt. Wird die blaue Lösung, so lange sie salzsaures Morphin giebt, abgedampft, und die Mutterlauge eingetrocknet, so erhält man eine braune zerfliessliche Masse. Alkohol zieht einen Theil daraus aus. Von dem darin Unlös[illegible] wird nur angeführt, dass die wässrige Auflösung dav[illegible]olett ist. Aus dem Rückstande, der nach Abdampfung der Alkohollösung bleibt, zieht Aether einen Theil aus und färbt sich damit grün. Nach dem Verdunsten bleiben kleine grüne durchsichtige Krystalle. Diese sind die eigentliche blaufärbende Verbindung, von der eine ganz geringe Menge eine grosse Quantität Wassers blau färbt.

Die neutralen Morphinsalze bestehen aus einem Atom Basis und einem Atom Säure; da aber das Atom der Base bedeutend mehr wiegt, als das der Säure, so bedarf es zur Neutralisation nur einer sehr geringen Menge Säure.

Chlorwasserstoffsaures Morphin. Es bildet feine Prismen oder federförmige Krystalle; es löst sich in 16 bis 20 Th. Wassers auf, und dampft man die Auflösung zu weit ab, so gesteht sie beim Erkalten zu einer Masse. Wird in einer Auflösung von Opiumextract bis zur Sättigung Kochsalz aufgelöst, so wird eine Menge der in der Flüssigkeit aufgelösten Stoffe ausgefällt. Dampft man alsdann die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockne ab, und behandelt die Masse mit kochendem, wasserfreiem Alkohol, so löst dieser chlorwasserstoffsaures Morphin auf, welches durch Verdunsten des Alkohols

krystallisirt zu erhalten ist; zugleich hat sich eine gewisse Menge mekonsaures Natron gebildet.

Jodwasserstoffsaures Morphin, ist wenig löslich und schlägt sich nieder, wenn man Jodkalium zu einem aufgelösten Morphinsalze mischt. In heissem Wasser ist es löslich und beim Erkalten krystallisirt es.

Chlorwasserstoffsaures und jodwasserstoffsaures Morphin bilden, nach Calliot, mit dem Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid eigenthümliche Doppelsalze, die in käseartigen Flocken gefällt werden.

Schwefelsaures Morphin. Das *neutrale* krystallisirt in büschelförmig zusammengehäuften Nadeln, und braucht zur Auflösung ungefähr sein doppeltes Gewicht Wassers. Nach Liebig's Analyse enthält es Wasser, wovon sich bei $+120°$ Temperatur 9,64 Proc. vom Gewicht des Salzes austreiben lassen; aber das so getrocknete Salz enthält noch halb mal so viel Wasser, welches sich erst bei der Zerstörung des Salzes zu erkennen gibt. Zur Bestimmung der Menge verbrannte Liebig schwefelsaures Morphin mit Kupferoxyd, und verglich die erhaltenen Mengen von Wasserstoff und Kohlenstoff mit den Mengen dieser Elemente, welche durch Verbrennung von wasserfreiem Morphin erhalten werden. Dadurch fand er, dass das bei $+120°$ getrocknete Salz noch 4,66 Th. Wasser zurückhält, verbunden mit 10,33 Th. Schwefelsäure und 75,38 Th. Morphin. Hiernach besteht das krystallisirte Salz aus 1 At. Basis, 1 At. Säure, 2 At. Wasser, die nicht ausgetrieben werden können, und 4 At. Wasser, die beim Erhitzen des Salzes weggehen. *Zweifach-schwefelsaures Morphin* entsteht durch Uebersättigen des neutralen Salzes mit Schwefelsäure; die überschüssige Säure nimmt man durch Aether weg, welcher das saure Salz ungelöst lässt.

Salpetersaures Morphin. Wird Morphin in fester Gestalt mit Salpetersäure behandelt, so wird es zuerst schön orangeroth gefärbt; diese Farbe geht dann in Gelb über, und durch fortgesetzte Einwirkung der Säure wird die Base in Oxalsäure verwandelt. Wird dagegen Morphin bis zur Sättigung in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, so erhält man ein neutrales Salz, welches nach dem Abdampfen in sternförmig zusammengehäuften Krystallen anschiesst. Es

bedarf nur das 1½fache seines Gewichts Wassers zur Auflösung.

Phosphorsaures Morphin schiesst in Würfeln an, und mit Ueberschuss an Säure in strahligen Bündeln.

Chlorsaures Morphin krystallisirt in regelmässigen Prismen.

Mit *Jodsäure* lässt sich das Morphin nicht verbinden, indem sich beide Körper gegenseitig zersetzen, und die Flüssigkeit sich durch abgeschiedenes und aufgelöst bleibendes Jod gelb färbt oder selbst Jod absetzt, wenn sie concentrirt ist.

Kohlensaures Morphin soll erhalten werden, wenn ein Gemenge von Morphin und Wasser mit Kohlensäuregas übersättigt wird, wobei sich das Morphin auflöst, und wenn die Auflösung gesättigt war, so schiesst das Salz bei künstlicher Abkühlung in kurzen prismatischen Krystallen an, die in 4 Th. Wassers auflöslich sind. Nach Anderen soll das Morphin von kohlensaurem Natron in Flocken gefällt werden, die nach einigen Tagen Krystallform annehmen; aber Sertürner gibt an, dass das Morphin ohne Kohlensäuregehalt sowohl von kohlensaurem, als zweifach-kohlensaurem Kali gefällt werde, und dass nur, wenn es nicht rein ist, etwas kohlensaures Alkali mit dem Extractivstoffe gefällt werde, und bei Zusatz von Säuren Spuren von Aufbrausen zeige.

Essigsaures Morphin schiesst in feinen, büschelförmig vereinigten Nadeln an, ist in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht auflöslich. Beim Abdampfen verliert es leicht einen Theil seiner Säure und setzt dann Krystalle von Morphin ab.

Mekonsaures Morphin ist im Opium enthalten. Man erhält es nicht krystallisirt; es ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht auflöslich.

Eichengerbsaures Morphin fällt als eine weisse käseartige Masse nieder. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass dieses nur mit einer frisch bereiteten Galläpfel-Infusion oder mit reiner Gerbsäure geschieht. Ist die Galläpfel-Infusion abgedunstet und wieder aufgelöst gewesen, oder hat sie sonst einige Zeit gestanden, so werden die Morphinsalze dadurch gar nicht getrübt, obgleich dieselbe Infusion die andern Basen des Opiums fällt. Dieser Umstand veranlasste

anfänglich die Meinung, das Morphin werde durch Eichengerbsäure nicht gefällt.

Man hat versucht, Morphin mit Schwefel zusammenzuschmelzen, aber dabei entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas. Es ist übrigens nicht untersucht, was daraus wurde, wie es sich zu Schwefelwasserstoff oder den electronegativen Schwefelmetallen verhält.

Das Morphin und seine Salze hat man in der Medicin anzuwenden angefangen. Wird Morphin in isolirter Gestalt innerlich genommen, so ist es ohne alle Wirkung, wird es aber mit einer Säure verbunden, oder nur in Oel aufgelöst, so soll es dieselben Wirkungen wie das Opium hervorbringen. Essigsaures Morphin hält man für diejenige Form, in der es am wirksamsten ist, und man glaubt von ihm, dass es in grosser Dosis tödtlich sei. Man scheint seit der ersten Entdeckung des Morphins diesen Stoff für die Ursache der eigenthümlichen medicinischen Wirkung des Opiums gehalten zu haben. Lindbergson suchte dies zu bestreiten und erklärte, dass Morphin und seine Salze, ausser dass sie einen geringen Ekel erregten, sowohl auf Menschen, als Thiere ohne alle Wirkung seien, und dass die Wirksamkeit des Opiums in seinem extractiven Theile liege. Lindbergson verwechselte indessen offenbar Narcotin und Morphin, d. h. wandte sie beide zusammen an. Seine Versuche reichen indessen hin, um über die Sicherheit unseres Wissens über diesen Gegenstand bedeutende Zweifel zu erregen. Was durch Versuche entschieden su sein scheint, ist, dass von Morphin-Präparaten eine grössere Dosis zur Hervorbringung einer bestimmten Wirkung erfordert wird, als von Opium, wovon ein, höchstens zwei Gran eine hinreichend grosse Dosis ist, um Schlaf zu machen, und einige wenige Gran den Tod bewirken können, während man dagegen Angaben hat, nach welchen essigsaures Morphin, in Dosen von ½ bis eine ganze Drachme, theils innerlich gegeben, theils in die Venen eingesprützt wurde, ohne zu tödten. Demnach sieht es aus, als beruhe die Wirksamkeit des Opiums nicht auf dem Morphin allein, sondern auf den Verbindungen, in denen es sich im Opium befindet, und auf jeden Fall muss dies näher untersucht werden, um unsere Kenntniss darüber zu befestigen.

Codeïn.

Diese Pflanzenbase ist von Robiquet entdeckt worden; der Name ist abgeleitet vom griechischen χωδη, was die Frucht des Mohns bedeutet. Die Entdeckung geschah bei einer Wiederholung der Robertsonschen Methode, das salzsaure Morphin direct aus einer Opiuminfusion zu bereiten, welche Methode darin besteht, dass man, wie ich schon bei der Bereitung der Mekonsäure anführte, die concentrirte syrupsdicke Lösung von Opium mit Chlorcalcium versetzt, die Masse mit ein wenig kalten Wassers vermischt, die Lösung von dem mekonsauren Kalk auspresst, diesen noch weiter mit etwas kaltem Wasser auswäscht, die Flüssigkeit abdampft, indem man dabei kleine Stücke vom Marmor hineinlegt, um die freie Säure darin zu sättigen, die Flüssigkeit vom neugebildeten mekonsauren Kalk abgiesst, und sie dann hinstellt, wobei durch die ganze Masse hindurch salzsaures Morphin anschiesst; indem man sie nun auspresst, bleibt das Morphinsalz, noch etwas gefärbt, auf dem Seihetuch zurück. Das Ausgepresste ist eine schwarze concentrirte Lösung von Chlorcalcium, welche kein Morphinsalz mehr enthält. Das Salz wird bei + 15° in Wasser aufgelöst, durchgeseihet, noch mit Chlorcalcium vermischt und von Neuem durch Abdampfen so weit concentrirt, dass sie beim Erkalten gesteht, während dessen sie beständig umgerührt werden muss. Aus der Masse wird von Neuem eine Mutterlauge ausgepresst, welche fast blos Chlorcalcium enthält; sie wird aufgelöst, mit etwas Salzsäure versetzt, und von Neuem verdunstet, bis die Masse beim Erkalten erstarrt, worauf sie von Neuem durch Auspressen von der Mutterlauge befreit wird, die diesmal wenig Chlorcalcium, dagegen aber Morphinsalz enthält, welches wieder gewonnen werden muss. Das noch bräunliche Salz wird von Neuem in kochendheissem Wasser aufgelöst, die freie Säure darin mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt, alsdann thierische Kohle zugesetzt und so viel kochendheisses Wasser beigemischt, dass die Lösung beim Erkalten nicht krystallisiren kann. Das Gemische wird, indem man es ungefähr + 88° heiss erhält, öfters umgerührt. Nach 24 Stunden ist zwar die Lösung noch nicht farblos, wenn aber

ergeben hat. Auch nimmt Robiquet 40 Atome Wasserstoff an. Möglicherweise ist der richtige Gehalt 38 Atome. Das nach der Analyse berechnete Atomgewicht ist 3366,387. Durch Sättigung mit Salzsäuregas fand es Robiquet = 3566,88. Dieser Unterschied ist grösser, als er sein dürfte. Die rationelle Formel dafür ist $= NH^3 + C^{32} H^{32} O^5$, und das Symbol $\overset{+}{C}d$. Die Aehnlichkeit der Zusammensetzung und des Atomgewichts mit Morphin ist bemerkenswerth.

Das wasserhaltige Codeïn verliert sein Wasser beim Erhitzen noch vor seiner anfangenden Zersetzung. Es beträgt 6½ Procent, was ziemlich nahe 2 Atomen entspricht.

Die Salze des Codeïns sind nicht näher studirt worden. Wenigstens hat man sie noch nicht beschrieben. Sie sind völlig neutral, schmecken bitter, werden nicht, wie das Morphin und dessen Salze, von der Salpetersäure geröthet oder von den Eisenoxydsalzen gebläut, werden aber durch Galläpfelinfusion gefällt. Die meisten derselben werden krystallisirt erhalten, und das salzsaure Codeïn ist besonders merkwürdig wegen der Leichtigkeit, mit welcher es anschiesst. Das Codeïn, innerlich genommen, bringt Wirkungen hervor, welche denen des Morphins ähnlich sind, soll aber nicht, wie dieses, Kopfschmerzen nach dem Schlafe bewirken, und seine Wirksamkeit vorzüglich auf die Nerven, deren Ganglien in der Nachbarschaft des Magens liegen, äussern. Jedoch sind die medicinischen Erfahrungen hierüber wohl noch zu geringe, als dass diese Angaben einige Zuverlässigkeit haben könnten.

Narcotin.

Sertürner hielt das Narcotin lange für ein basisches Morphinsalz, weshalb es einige Zeit dauerte, ehe man sich von seiner Verschiedenheit vom Morphin überzeugte, die zuerst mit Zuverlässigkeit von Robiquet erwiesen wurde. Mehrere Schriftsteller nehmen dasselbe nicht unter die vegetabilischen Salzbasen auf, aus dem Grunde, weil es nicht alkalisch reagirt. Ich betrachte es jedoch als zu dieser Klasse gehörend, weil es sich mit Säuren und Salzen verbindet, wovon einige krystallisiren, und es in dieser Verbindung die flüchtigen Säuren bindet, wie z. B. Chlorwasserstoffsäure und

Essigsäure

Essigsäure, aber diese Salze reagiren, wie die der schwächeren unorganischen Basen, sauer.

Die Darstellung des Narcotins ist im Allgemeinen dieselbe, wie die des Morphins, von welchem es, in den Fällen, wo sie zusammen erhalten werden, sowohl in isolirter Form, als auch als Salz durch Behandlung mit Aether getrennt wird, indem das Narcotin und seine Salze davon ausgezogen und nach Abdestillirung des Aethers erhalten werden. Wird pulverförmiges Opium, oder, wie vorher angeführt ist, sein mit Wasser bereitetes Extract mit Aether behandelt, so zieht dieser im ersteren Falle unvollständig, aber im letzteren besser die Narcotinsalze aus, aber mit diesen auch fremde Stoffe, welche, bei Anwendung von rohem Opium, aus Cautschuck und einem eigenen Fett, aber bei Anwendung des Extractes blos aus diesem Fette bestehen. Nach Abdampfung des Aethers bleiben diese nebst einer verworrenen braunen Salzmasse, zurück, welche das Lackmuspapier röthet und aus einem Narcotinsalz besteht, dessen Säure noch nicht bestimmt ist. Man löst dieses Salz in warmem Wasser oder in kochendem Spiritus auf, digerirt mit Blutlaugenkohle, und schlägt das Narcotin aus der erkalteten Auflösung durch kaustisches Ammoniak nieder; ist dann der Niederschlag nicht farblos, so löst man ihn wieder in Chlorwasserstoffsäure auf, behandelt von Neuem mit Kohle und schlägt mit Ammoniak nieder.

Löst man den durch Kochsalz erhaltenen Niederschlag (p. 275) in Wasser und fällt durch Kali, so erhält man das Narcotin. Löst man die beiden Basen in Chlorwasserstoffsäure, so bleibt das Narcotin in der nicht krystallisirenden Mutterlauge, die man durch Ammoniak zersetzt. Inzwischen hat man hierin noch eine andere Salzbasis entdeckt, das Thebaïn, womit das auf diese Weise bereitete Narcotin mehr oder weniger verunreinigt sein kann. Da der grösste Theil des Narcotins im Opium entweder frei enthalten ist, oder bei der Behandlung des Opiums von der Säure geschieden wird, so bleibt es ungelöst zurück, wenn das Opium mit destillirtem Wasser ausgezogen wird, während Morphin und Thebaïn in Gestalt von Salzen in dem Wasser aufgelöst werden. Aus dem im Wasser unlöslichen Rückstande des Opiums zieht man es daher mit verdünnter Salzsäure aus, und fällt es daraus mit zweifach-kohlensaurem

Kali; den gewaschenen Niederschlag zieht man mit Spiritus von 80 pCt. Alkoholgehalt aus, so lange dieser noch etwas auflöst, destillirt von den erhaltenen Lösungen die Hälfte oder ²/₃ des Alkohols ab, und giesst den Rückstand noch kochendheiss in ein flaches Gefäss, welcher dann nach 24 Stunden das Narcotin abgesetzt hat, welches man mit ein wenig kaltem Spiritus abwäscht, sodann in kochendem Alkohol auflöst und umkrystallisirt. *)

Das Narcotin wird auf diese Art in weissen, leichten Flocken erhalten. In kochendem Spiritus oder Aether aufgelöst, schiesst es in farblosen Krystallen an, welche gewöhnlich grösser, als die von Morphin ausfallen, oder auch in perlmutterglänzenden Schuppen. In fester Form ist es ohne Geschmack. Es schmilzt bei + 170° und erstarrt bei + 130°, und verliert 3 bis 4 pCt. an Gewicht. Lässt man die geschmolzene Masse langsam erkalten, so sieht man auf ihrer Oberfläche sich mehrere Krystallcentra bilden, die sich allmälig vergrössern und vollkommen isolirte krystallinische Halbkugeln bilden; kühlt man aber die geschmolzene Masse schnell ab, so bleibt sie durchsichtig und bekommt Sprünge. Im Feuer verhält es sich wie das Morphin. Von kaltem Wasser wird es nicht aufgelöst, und kochendes nimmt kaum ¹/₄₀₀ davon auf. Nach Duflos ist es auch in kochendem Wasser unlöslich. 100 Theile 85procentigen Alkohols lösen, nach demselben, beim Kochen 5 Th. auf, wovon 4 Th. beim Erkalten wieder auskrystallisiren. 100 Theile Aether lösen beim Kochen 2,1 Th. Narcotins auf, beim Erkalten krystallisiren 1,33 Theile davon wieder aus. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird es aufgelöst. Die dasselbe vom Morphin unterscheidenden Merkmale sind folgende: 1) in isolirter Form ist es geschmacklos, während Morphin bitter schmeckt; 2) ist es in Aether auflöslich, wovon Morphin nicht, oder in weit geringerem Grade aufgenommen wird; 3) bringt es,

*) Löst man das durch Abdampfen des wässrigen Opiums-Auszugs erhaltene Extract in kaltem Wasser auf, so scheidet sich bei einem gewissen Grade der Verdünnung das Narcotin nach und nach als eine schwarzgraue, krystallinische Masse ab. Aus dieser kann man, nach Wiggers, das Narcotin sehr leicht rein erhalten, wenn man sie mit kohlensaurem Natron oder kaustischem Kali macerirt, welche die fremden färbenden Materien ausziehen und das Narcotin fast weiss zurücklassen.

weder als Salz noch für sich, mit Eisenoxydsalzen die, das Morphin und seine Salze charakterisirende, blaue Farbe hervor. 4) Es wird durch Salpetersäure nicht geröthet, wird es aber mit Schwefelsäue übergossen, welche selbst nur $1/1000$ Salpetersäure enthält, so nimmt es, nach Couërbe, nach 7 bis 8 Minuten eine blutrothe Farbe an. Wir haben gesehen, dass Morphin davon nur eine ins Grüne sich ziehende Farbe erhält. Sogar die atmosphärische Luft, das Sauerstoffgas oder Stickoxydulgas vermitteln, wenn sie die Auflösung des Narcotins in concentrirter Schwefelsäure berühren, die rothe Farbe; und 5) ist es unlöslich in kaustischem Kali, in kaustischem Ammoniak und durch Einwirkung von Kalkerdehydrat.

Es ist von Pelletier und Dumas und von Liebig analysirt worden. Die ersteren fanden 68,88 Kohlenstoff, 5,91 Wasserstoff, 7,21 Stickstoff, 18,00 Sauerstoff. Die nächste Anzahl von ganzen Atomen, welcher sich diese Zahlen ziemlich gut nähern, ist: 20 Kohlenstoff, 21 Wasserstoff, 2 Stickstoff und 4 Sauerstoff. Ein Atom wiegt dann 2236,76. Pelletier wiederholte hierauf die Analyse allein und fand: Kohlenstoff 65,16, Wasserstoff 5,45, Stickstoff 4,31 und Sauerstoff 25,08, $= C^{34} H^{34} N^{2} O^{12}$.

Liebig fand folgende Zusammeusetzung:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	65,00	—	40	—	65,27
Wasserstoff	5,50	—	40	—	5,32
Stickstoff	2,51	—	2	—	3,78
Sauerstoff	26,99	—	12	—	25,63

Hiernach wird das Atomgewicht $= 4684,106$. Durch Sättigung des Narcotins mit trockenem Salzsäuregas fand er das Atomgewicht $= 4799$, was mit dem Resultat der Analyse ziemlich übereinstimmt. Hierbei ist zu erinnern, dass die genaue Bestimmung des Stickstoffgehalts stets um so schwieriger wird, je geringer seine Menge ist. Die rationelle Formel für das Narcotin ist hiernach $NH^{3} + C^{40} H^{34} O^{12}$, und sein Symbol $\overset{+}{N}a$.

Die *Narcotinsalze* erhält man so, dass man von verdünnten Säuren so viel Narcotin auflösen lässt, als sie aufnehmen können, worauf man die Flüssigkeit abdampft. Sie haben alle einen bittereren Geschmack als die Morphinsalze.

Die Salze des Narcotins mit schwächeren Säuren gleichen in der Beziehung den Salzen des Wismuthoxydes, dass sie durch Wasser zersetzt werden, wobei sehr wenig Narcotin in der verdünnten sauren Lösung aufgelöst bleibt. Hieraus schloss man eine Zeit lang, dass das Narcotin die Eigenschaft einer Salzbasis nicht besitze. Sie werden sowohl von Alkalien als von Galläpfelinfusion, und von letzterer mit hellgelber Farbe gefällt. Mehrere derselben sind in Alkohol und vorzüglich in Aether auflöslich; es sind nur wenige derselben näher untersucht.

Chlorwasserstoffsaures Narcotin wird erhalten, wenn die Säure mit Narcotin gesättigt und die Lösung in gelinder Wärme abgedunstet wird. Man erhält eine syrupsähnliche Masse, worin sich nach langer Aufbewahrung an einem trocknen und warmen Orte, allmälig Krystallisationspunkte erzeugen, welche zunehmen, bis sich das Ganze in ein Gewebe von Nadeln verwandelt hat. Nach völligem Austrocknen ist die Masse hart und halb durchscheinend. Man erhält es auch, wenn man trocknes Salzsäuregas über trocknes Narcotin leitet, welches das Gas absorbirt und sich damit erhitzt. Dabei erhält man eine trockene Salzmasse, welche auf freie Säure reagirt, ohne dass sie sauer schmeckt; sie kann ohne Zersetzung im Wasser aufgelöst und wieder abgedunstet werden. Löst man das trockene Salz in kochendem concentrirtem Alkohol, so schiesst es nach Robiquet beim Erkalten sehr regelmässig an, aber die Farbe der Krystalle zieht sich in's Grüne. Quecksilberchlorid fällt aus der Auflösung dieses Salzes ein Narcotin-Doppelsalz in weissen Flocken.

Schwefelsaures Narcotin wird erhalten, wenn verdünnte Schwefelsäure mit Narcotin (auf 1 Theil concentrirte Säure werden 8 Theile Narcotin erfordert) gesättigt wird. Die Lösung wird nach dem Abdunsten zähe und trocknet zu einer harten Masse ein, welche von Wasser wieder gelöst wird. Aus dieser Lösung fällt Goldchlorid lichtgelbe Flocken, welche allmälig grün werden, und Platinchlorid eine lichtgelbe käseartige, im Ueberschuss von Säure auflösliche Masse. Diese sind wahrscheinlich doppelte Chlorverbindungen.

Salpetersaures Narcotin. Verdünnte Salpetersäure löst das Narcotin ohne Zersetzung auf; die concentrirte aber färbt es blassgelb (nicht dunkel orange), und verwandelt es mit

Hülfe der Wärme in Oxalsäure und eine besondere bittere Substanz.

Essigsaures Narcotin wird erhalten, wenn man in concentrirter Essigsäure bis zur Sättigung Narcotin auflöst, die Flüssigkeit im luftleeren Raum über Schwefelsäure abdampft, und längere Zeit stehen lässt, wobei es allmälig in Krystallen anschiesst. In völlig trockenem Zustand besteht es aus Krystallen, die mit unkrystallisirten klaren Theilen untermengt sind. Von wenigem Wasser wird es vollständig aufgelöst, durch mehr Wasser wird Narcotin gefällt. Wird Narcotin in verdünnter Essigsäure aufgelöst und abgedampft, so zersetzt sich das Salz leicht, und hinterlässt fast nur Narcotin. Das basische essigsaure Bleioxyd fällt das Narcotin aus seiner Auflösung in Essigsäure, indem es sich in neutrales Salz verwandelt; eine Reaction, welche das essigsaure Morphin nicht zeigt. Nach Wittstock sind die Krystalle, die sich aus einer Auflösung von essigsaurem Narcotin absetzen, reines Narcotin.

Das Narcotin äussert keine besonders ausgezeichneten Wirkungen als Heilmittel. Nach Orfila's Angaben kann es von Menschen in jeder Form zu mehreren Drachmen des Tags ohne alle Wirkung genommen werden. Eine halbe Drachme davon, in Oel aufgelöst, tödtet Hunde ziemlich schnell; kleinere Dosen langsamer und unter Erzeugung eines Stupors bei offenen Augen, aus dem sich das Thier nicht erwecken lässt. Die Einsprützung dieser Auflösung in die Jugularvene tödtet sogleich; dagegen ist es, in das Zellgewebe gebracht, ohne Wirkung. Essigsaures Narcotin soll bei Hunden fast ohne Wirkung sein.

Thebaïn (*Paramorphin*).

Diese Salzbasis wurde von Thiboumèry erhalten, als er eine Infusion des Opiums mit Kalkhydrat ausfällte; sie wurde aber eigentlich von Pelletier näher erforscht, und als eine eigenthümliche Pflanzenbase bestimmt; er nannte sie *Paramorphin*, weil er sie für isomerisch mit Morphin hielt, was sie jedoch nicht ist, wie Couërbe zeigte, welcher den Namen in Thebaïn umänderte.

Sie wird erhalten, wenn man den aus einer Opiuminfusion mit Kalkerdehydrat erhaltenen Niederschlag bis zur Farblosigkeit auswäscht, in einer verdünnten Säure auflöst, mit Ammoniak fällt, diesen Niederschlag trocknet und in Aether oder Alkohol auflöst. Beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt es dann aus. Es bildet farblose, körnige oder nadelförmige Krystalle, welche längs den Wänden des Gefässes kriechen, schmeckt scharf und styptisch, reagirt stark alkalisch, wodurch es sich von Narcotin unterscheidet, welchem es übrigens ähnlich ist. Durch Reiben wird es so stark negativ electrisch, dass das frisch geriebene Pulver nicht mit einer Karte oder Messerspitze aufgenommen werden kann. Nach Pelletier schmilzt es bei + 150°, nach Couërbe aber schon bei + 130°, und erstarrt erst bei + 110°. In höherer Temperatur wird es zersetzt, ohne dass etwas unverändert sublimirt wird. Es ist wenig löslich im Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, auch ohne Beihülfe von Wärme. Aus der Lösung in Alkohol krystallisirt es in Warzen, oder in Blumenkohl-ähnlichen Massen, aus der Lösung in Aether aber in glänzenden, sehr platten, rhomboïdalen Prismen. Es wird von verdünnten Säuren aufgelöst, und daraus durch Alkali ausgefällt, wovon ein Zusatz auf das Gefällte keine auflösende Wirkung ausübt. Durch concentrirte Säuren wird es zerstört und verharzt. Mit verdünnten Säuren gibt es eigenthümliche krystallisirende Salze. Durch Schwefelsäure, die mit Salpetersäure versetzt ist, wird es blutroth. Durch diese Reaction gleicht es dem Narcotin, welches jedoch vor der Röthung erst gelb wird. Von Salpetersäure allein wird es nicht roth, und von Eisenoxydsalzen nicht blau. Es ist sowohl von Pelletier als von Couërbe analysirt worden, welche fanden:

	Pelletier.		Couërbe.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	71,310	—	71,976	—	25	—	71,936
Wasserstoff	6,290	—	6,460	—	27	—	6,342
Stickstoff	4,408	—	6,385	—	2	—	6,664
Sauerstoff	17,992	—	15,279	—	4	—	15,058

Das hiernach berechnete Atom wiegt 2656,466, womit der Versuch Couërbe's ziemlich übereinstimmt, dass 323 Th. Thebaïn von 27 Th. Salzsäuregas gesättigt werden. Seine rationelle Formel wird $NH^3 + C^{25} H^{21} O^4$, und sein Sym-

bol Th. Die Krystalle des Thebaïns enthalten 4 Procent Wasser, welches 2 Atomen entspricht.

Strychnin.

Das Strychnin ist 1818 von Pelletier und Caventou entdeckt worden. Es kommt in der Natur in mehreren Species von Strychnos vor. Sie fanden dasselbe in der Frucht von *Strychnos Ignatii* (in der Pharmacie Ignatiusbohne genannt), von *Str. Nux vomica* (Krähenaugen) und in dem Holze von *Strychnos Colubrina*. Sie fanden dasselbe nachher noch in einem giftigen Präparat, *Upas* oder *Woorara* genannt, womit die Eingebornen auf Borneo ihre Pfeile zu vergiften pflegen. In allen diesen ist es mit Milchsäure, die man anfangs für eine andere eigene Säure, die Igasursäure, hielt, verbunden enthalten; meistens ist es mit dem Salze noch einer anderen vegetabilischen Salzbasis, dem Brucin, vermischt, von welchem letzteren man es zu befreien hat. Das Upas enthält indessen nur Spuren von letzterem.

Das Strychnin erhält man am leichtesten aus der Ignatiusbohne, welche ungefähr 1½ Procent davon enthält, aber seine Bereitung daraus wird kostbar. Pelletier und Caventou schreiben vor, die Bohnen zu raspeln, sie mit Aether zu digeriren, welcher ein eigenes Fett auflöst, und sie hierauf mehrere Male mit Alkohol auszukochen, diesen abzudestilliren und darauf das übrigbleibende Extract mit Wasser und Magnesia zu kochen. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen, getrocknet und mit wasserfreiem Alkohol gekocht, welcher das Strychnin auszieht. Die Ignatiusbohne enthält sehr wenig Brucin.

Aber theils ist die Ignatiusbohne nicht immer so leicht zu bekommen, theils ist die Behandlung mit Aether auch kostbar, während dagegen die Krähenaugen überall zu haben sind. Sie enthalten zwar weniger Strychnin und sind schwer zu zerkleinern, aber dessen ungeachtet können sie mit grösserem Vortheil angewendet werden. Man trocknet die Krähenaugen im Backofen, wodurch sie so spröde werden, dass sie, noch heiss, und ehe sie wieder Feuchtigkeit angezogen haben, zu Pulver gestossen werden können; dieses wird mit Alkohol digerirt, so lange dieser noch etwas auflöst, und die

Auflösung abdestillirt, bis der grösste Theil vom Spiritus abgedampft ist. Oder man befeuchtet auch die Krähenaugen mit ganz wenig Wasser oder Essig, bis sie so weich geworden sind, dass sie sich zerrühren lassen, worauf sie mit Spiritus übergossen und mehrere Male mit neuen Portionen digerirt werden. Der Spiritus wird dann abdestillirt. Die in beiden Fällen zurückbleibende Masse wird mit viel Wasser vermischt und mit Magnesia gekocht, welche das Strychnin ausfällt *). Der Niederschlag wird gut mit kaltem Wasser gewaschen und mit kochendem Alkohol von 0,806 behandelt. Diese Auflösung wird bis zur dünnen Syrupsconsistenz abdestillirt; sie bildet nach dem Erkalten ein Magma, welches nach einiger Zeit körnig wird. Sobald dies geschehen ist, wird es durch Waschen mit kaltem Spiritus von 0,88 spec. Gewicht vom Extractiv- und Farbstoff, so wie von Brucin befreit; das Strychnin bleibt dabei unaufgelöst, man löst es in kochendem Alkohol auf und lässt es anschiessen. Schlägt man bei dieser Darstellung die Salzbase, statt mit Magnesia, mit kaustischem Kali oder Ammoniak nieder, so scheidet sie sich als eine zähe, klebrige Masse aus, die nach einigen Tagen in der Luft aufschwillt und zu Pulver zerfällt, indem sie Wasser anzieht. Dies rührt von dem darin enthaltenen Brucin her, welches wasserfrei niedergeschlagen wird, und sich in Hydrat verwandelt. 1 Pfund Med. Gew. Krähenaugen giebt 17, höchstens 18 Gran Strychnin.

Nach Wittstock erhält man nach folgender Methode aus 16 Unzen Krähenaugen 40 Gran salpetersaures Strychnin und 50 Gran salpetersaures Brucin. Die Krähenaugen werden mit Branntwein von 0,94 einmal aufgekocht, die Flüssigkeit abgegossen, die Krähenaugen im Trockenofen getrocknet, worauf sie sich leicht pulvern lassen. Sie werden dann noch 2—3 Mal mit Branntwein ausgezogen, die Flüssigkeit alle zusammengegossen und der Weingeist abdestillirt. Die übrigbleibende Flüssigkeit wird mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, wodurch Farbstoff, Fett und Pflanzensäuren ausgefällt werden. Der

*) Aus der filtrirten, dem freiwilligen Verdampfen überlassenen Flüssigkeit werden, nach Pelletier und Caventou, auf jedes Pfund Med. Gewicht Krähenaugen 10 Gran krystallisirtes Brucin erhalten.

Niederschlag wird gut ausgewaschen. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird so weit eingedampft, dass für jede 16 Unzen Krähenaugen 6 — 8 Unzen Flüssigkeit bleibt, auf diese Menge 2 Drachmen Magnesia zugesetzt, und damit mehrere Tage lang stehen gelassen, damit sich auch alles Brucin ausscheidet. Der Niederschlag wird auf Leinwand gebracht, ausgepresst, mit kaltem Wasser wieder angerührt, wieder ausgepresst, und dies einige Mal wiederholt. Hierauf wird er getrocknet, gepulvert, mit Alkohol von 0,835 ausgezogen, und von diesem Auszug der Alkohol dann abdestillirt, wobei sich das Strychnin als weisses, krystallinisches Pulver ausscheidet und schon so ziemlich rein erhalten wird, während in der Mutterlauge das Brucin bleibt. Es ist aber nun am besten, sowohl diese als das Strychnin zusammen in sehr verdünnter Salpetersäure, von der man keinen Ueberschuss zusetzen darf, aufzulösen, und bei mässiger Wärme abzudampfen, wobei das Strychninsalz in federartigen, völlig weissen und reinen Krystallen anschiesst, die man wegnimmt. Später krystallisirt ein Theil Brucinsalz in festen Krystallen, das meiste aber bildet wegen fremder Einmengungen eine gummiähnliche Masse, die man wieder mit Magnesia, Alkohol u. s. w. zu behandeln hat, um das Brucinsalz krystallisirt zu bekommen. Beim Ausfällen des Brucins bleibt immer viel aufgelöst, das sich erst nach 6 — 8 Tagen in krystallinischen Körnern absetzt.

Das Strychnin schiesst aus einer mit Wasser etwas verdünnten Alkohol-Auflösung beim freiwilligen Verdampfen in sehr kleinen, weissen, vierseitigen, von allen 4 Flächen aus zugespitzten Prismen an. Bei schneller und zu weit getriebener Abdampfung setzt es sich als körniges Pulver ab. Auf Pflanzenfarben reagirt es sehr deutlich alkalisch, und hat einen höchst bitteren, fast unerträglichen und hintennach etwas metallischen Geschmack. Es hat keinen Geruch, ist an der Luft unveränderlich, schmilzt nicht beim Erhitzen, verliert dabei kein Wasser und zersetzt sich schon bei einer Temperatur zwischen + 312° und 315°. Bei trockener Destillation gibt es eine schwarze, sich aufblähende Masse, entwickelt die gewöhnlichen Destillationsproducte, welche wenig Ammoniak enthalten, und hinterlässt eine aufgeschwollene Kohle. In Wasser ist es äusserst schwer auflöslich; von

kochendem bedarf es 2500 und von kaltem 6667 Theile zur Auflösung, und diese letztere Auflösung mit noch 100 Mal so viel Wasser verdünnt, schmeckt bemerklich bitter. In wasserfreiem Alkohol ist das Strychnin nicht löslich. Bei +15° löst Alkohol von 0,820 nur Spuren auf. Erst wenn er verdünnter ist, löst er bemerklichere Mengen auf; in der grössten Menge ist es, nach Duflos, in dem von 0,889 löslich, welcher bis 5 Proc. seines Gewichts aufnehmen kann. Von Aether wird es wenig oder nicht aufgenommen. Flüchtige Oele lösen dasselbe auf, und aus einer solchen in der Wärme gesättigten Auflösung schiesst beim Erkalten ein Theil vom Aufgelösten an. Fette Oele lösen höchst unbedeutend davon auf, nehmen aber einen bitteren Geschmack davon an. Mit Schwefel vermischt und erhitzt, zersetzt es sich bei der Schmelzhitze des Schwefels und entwickelt Schwefelwasserstoffgas.

Das Strychnin wurde zuerst von Pelletier und Dumas analysirt, welche es zusammengesetzt fanden aus Kohlenstoff 78,22, Wasserstoff 6,54, Stickstoff 8,92 und Sauerstoff 6,38. Diese Zahlen kommen folgenden ganzen Atomgewichten am nächsten; 32 Kohlenstoff, 33 Wasserstoff, 3 Sticktoff und 2 Sauerstoff. Ein Atom Strychnin wiegt dann 3117,36. Wird aber das Atomgewicht nach der Quantität von Schwefelsäure berechnet, welche von Strychnin gesättigt wird, so wiegt es 4779,33 oder 1½ Mal so viel, und Sauerstoff in der Säure und in der Base sind sich gleich. Nach einer späteren Analyse von Liebig hat das Strychnin folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	76,43	—	30	—	77,16
Wasserstoff	6,70	—	32	—	6,72
Stickstoff	5,81	—	2	—	5,95
Sauerstoff	11,06	—	3	—	10,11

Hiernach ergiebt sich sein Atomgewicht zu 2969,819. Als es durch Sättigung des trocknen Strychnins mit trockenem Salzsäuregas bestimmt wurde, fiel es zu 3034 aus; eine Abweichung, welche zu unbedeutend ist, als dass nicht die letztere Probe als Beweis der Richtigkeit des aus der Analyse abgeleiteten Atomgewichts betrachtet werden könnte.

Die rationelle Formel für das Strychnin ist $NH^3 + C^{30} H^{26} O^3$, und das Symbol = $\overset{+}{St}$.

Die *Strychninsalze* sind mehr untersucht, als die Salze der übrigen vegetabilischen Salzbasen. Das Strychnin gehört zu den basischsten und schlägt die meisten nicht alkalischen unorganischen Basen nieder, von denen mehrere Doppelsalze damit geben. Der Geschmack der Salze ist höchst bitter und unangenehm. Sie werden von der Gerbsäure gefällt, und nehmen, in trockener Form mit Salpetersäure vermischt, eine rothe Farbe damit an; eine Erscheinung, wovon indessen ein fremder Bestandtheil die Ursache ist, welcher, wie ich nachher zeigen werde, sich schwer entfernen lässt.

Chlorwasserstoffsaures Strychnin schiesst in warzenförmig zusammengehäuften vierseitigen Nadeln an, welche an der Luft unklar werden. In Wasser löst es sich viel leichter auf, als das schwefelsaure Salz. Beim Erhitzen des Salzes, bis zur anfangenden Zersetzung der Base, entwickelt sich Chlorwasserstoffsäure. Wird Chlorgas in mit Wasser vermischtes Strychnin geleitet, so löst sich die Base, wahrscheinlich zu chlorsaurem und chlorwasserstoffsaurem Salz auf; aber beim Abdampfen wird die Masse braun. Quecksilberchlorid fällt aus der Auflösung des chlorwasserstoffsauren Strychnins ein weisses, flockiges Doppelsalz; dasselbe ist mit dem Quecksilbercyanid der Fall.

Jodwasserstoffsaures Strychnin schiesst in weissen Nadeln an. Es ist in kaltem Wasser so unlöslich, dass es aus anderen Strychninsalzen durch Jodkalium gefällt wird. Digerirt man Strychnin mit Jod, so röthet es sich, wie mit Salpetersäure, ist aber die Flüssigkeit sehr verdünnt, so wird sie gelb und gibt nach dem Abdampfen das hydriodsaure Salz.

Cyanwasserstoffsaures Strychnin wird durch Auflösung der Base in der Säure erhalten. Die Auflösung kann abgedampft werden, ohne dass die Säure entweicht, und schiesst in Krystallen an, oder kann selbst eingetrocknet werden, worauf es sich wiederum leicht in Wasser auflöst und Eisensalze mit blauer Farbe fällt.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Strychnin. Wenn ein Strychninsalz in Wasser aufgelöst und mit einer Lösung

von Schwefelcyankalium vermischt wird, so trübt sich die Flüssigkeit, und beim gelindesten Umrühren fällt daraus ein in feinen weissen Sternchen krystallisirtes unlösliches Salz nieder. Erhitzt man die Flüssigkeit bis zu + 70°, so löst sich dieses wieder auf, scheidet sich aber bei + 17°,5 in seidenglänzenden Nadeln wieder ab. 1/375 Strychnin vom Gewicht der Flüssigkeit wird auf diese Weise entdeckt. Diese Verbindung ist zuerst von Artus beschrieben worden, welcher sie zur Aufsuchung höchst kleiner Mengen von Strychnin in medicolegalen Fällen für anwendbar hält.

Sulfhydrat von Strychnin. Diese Verbindung wird nach L. Gmelin erhalten, wenn Schwefelwasserstoffgas durch ein Gemisch von Wasser und Strychnin geleitet wird. Alkali fällt daraus das Strychnin, und wird die Lösung verdunstet, so krystallisirt es in dem Grade aus, als das Schwefelwasserstoffgas daraus weggeht.

Schwefelsaures Strychnin: a) *neutrales*, schiesst in kleinen, cubischen Krystallen an, die an der Luft unklar werden, ohne dabei bemerkenswerth an Gewicht zu verlieren. Das Salz schmilzt bei einer sehr gelinden Hitze in seinem Krystallwasser und erstarrt wieder, nachdem es ausgetrieben ist. Nach Liebig enthält dieses Salz, nach dem blossen Trocknen in der Luft, 10,2 Procent oder 4 Atome Wasser; aber nach dem Trocknen in der Wärme nur 5,32 Proc. oder 2 Atome. Bei höherer Temperatur kann auch dieses ausgetrieben, das Salz also vollkommen wasserfrei erhalten werden. Es bedarf zur Auflösung 10 Theile Wassers. b) *Zweifach-schwefelsaures* erhält man durch Zusatz eines Ueberschusses von Schwefelsäure, den man nach dem Abdampfen mit Aether wegnimmt. Es schiesst in feinen, zugleich sauer und bitter schmeckenden Nadeln an.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Strychnin erhält man, wenn die Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit Strychnin gekocht, vom niedergeschlagenen Kupferoxyd abfiltrirt, und die blassgrüne Flüssigkeit zum Anschiessen abgedampft wird. Das Salz krystallisirt in langen, grünen Nadeln.

Salpetersaures Strychnin: a) *neutrales*, wird durch Sättigen von verdünnter Salpetersäure mit Strychnin erhalten. Es schiesst nach dem Abdampfen in perlmutterglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln an. In warmem Wasser

ist es bedeutend auflöslicher als in kaltem, es löst sich unbedeutend in Alkohol und gar nicht in Aether auf. In trockner Form wird es, etwas über + 100° erhitzt, leicht zerstört, es wird gelb, bläht sich auf, verpufft, aber ohne Feuer, und hinterlässt eine kohlige Masse. b) *Zweifach-salpetersaures* entsteht, wenn zu einer gesättigten lauen Auflösung des neutralen Salzes einige Tropfen Salpetersäure gemischt werden. Beim Erkalten schiesst das saure Salz in äusserst feinen Nadeln an. Beim Trocknen wird es roth, und beim Erhitzen zersetzt es sich mit Verpuffung und mit Entwickelung von Feuer. Wird salpetersaures Strychnin mit einer concentrirten freien Säure vermischt, oder wird Strychnin mit concentrirter Salpetersänre übergossen, so färbt es sich roth, bis blutroth, und diese Farbe geht allmälich in Gelb, und zuletzt in Grüngelb über. Durch fortgesetzte Einwirkung entsteht Oxalsäure. Diese Veränderungen werden mit Hülfe der Wärme auch durch eine weniger concentrirte Säure hervorgebracht, aber eine sehr verdünnte verändert das Strychnin nicht. Wird die rothe Masse durch Ammoniak oder Magnesia gefällt, so erhält man ein rothgelbes, in geringem Grade in Wasser mit pomeranzengelber Farbe auflösliches Pulver. Von Säuren wird es wieder mit rother Farbe aufgelöst. Ist das Salz durch die Einwirkung der Säure gelb geworden, so wird von Alkali oder Magnesia nichts mehr gefällt. Wird das rothe Salz mit schwefliger Säure oder mit Oxydulsalzen von Zinn oder Eisen vermischt, so verliert es seine Farbe wieder, gerade so, als hätte die Salpetersäure das Strychnin auf eine höhere Oxydationsstufe gebracht, von der es wieder reducirt würde. Nachdem die rothe Farbe in Gelb übergegangen ist, wird sie nicht mehr von diesen Reagentien weggenommen. P e l l e t i e r und C a v e n t o u glaubten anfangs, diese Erscheinungen rührten wirklich davon her, dass das Strychnin von Salpetersäure höher oxydirt werde, und eine oxydirtere Base bilde, die durch ihre Eigenschaft, rothe Salze zu geben, ausgezeichnet wäre; aber bei Untersuchung des Upasgiftes erhielten sie ein Strychnin, welches, bei allen wesentlichen Charakteren dieser vegetabilischen Salzbasis, sich davon darin unterschied, dass es von Salpetersäure grün gefärbt wurde. Wenn das so beschaffene Strychninsalz mit Wasser und Blutlaugenkohle digerirt wurde, so wurde der fremde

grün färbende Stoff abgeschieden, und dann veränderte Salpetersäure die Farbe des Strychnins nicht mehr. Bei dieser Untersuchung des Upasgiftes glückte es ihnen, sowohl diese, durch Salpetersäure grün werdende Materie für sich darzustellen, als auch einen gelben Farbstoff abzuscheiden, welcher von Salpetersäure blutroth und durch schweflige Säure oder Oxydulsalze wieder farblos wurde. Es war also offenbar, dass letztere Materie dieselbe war, welche in den Krähenaugen das Strychnin begleitet, und welche im Upasgifte von dem grünfärbenden Stoffe vom Strychnin verdrängt war. Als sie nachher Strychninsalze aus Krähenaugen mit Blutlaugenkohle behandelten und sie umkrystallisirten, so wurden sie fast gänzlich, jedoch nicht vollkommen, von dem mit Salpetersäure roth werdenden Stoff befreit, der also nichts anderes als eine fremde Einmengung ist.

Phosphorsaures Strychnin ist schwer neutral zu bekommen, was sich nur durch doppelte Zersetzung bewirken lässt. Wenn Phosphorsäure bis zur Sättigung Strychnin auflöst, so entsteht nur ein saures Salz, welches beim Abdampfen in vierseitigen Prismen anschiesst.

Kohlensaures Strychnin erhält man sowohl durch doppelte Zersetzung, als dadurch, dass man Strychnin mit Wasser vermischt und Kohlensäuregas hineinleitet. Das Strychnin wird davon aufgelöst, und an der Luft fällt aus der Auflösung nach und nach das neutrale Salz in kleinen Krystallkörnern heraus. Es ist in Wasser etwas auflöslich.

Oxalsaures Strychnin ist in Wasser sehr leicht auflöslich; mit Ueberschuss an Säure krystallisirt es.

Weinsaures Strychnin eben so.

Essigsaures Strychnin ist sehr leicht auflöslich und schiesst schwer an, wenn es neutral ist; mit Ueberschuss an Säure aber krystallisirt es leicht.

Eichengerbsaures Strychnin ist ein schwer löslicher Niederschlag, der aber in so schwachen Auflösungen, dass sie nur 1/1000 Strychnin enthalten, nicht hervorgebracht wird.

Das Strychnin und seine Salze gehören zu den heftigsten und gefährlichsten Giften, welche wir kennen, und die Salze sind im Allgemeinen wegen ihrer Auflöslichkeit weit giftiger, als die Base selbst. Sie sind gleich tödtlich, sie mögen verschluckt oder z. B. durch damit vergiftete Pfeile

in Wunden gebracht werden. Der Tod erfolgt gewöhnlich sehr schnell, oft innerhalb weniger Minuten. Die Wirkungen äussern sich durch krampfhafte Zusammenziehungen der Rückenmuskeln, wodurch der ganze Körper nach hinten gezogen wird (Tetanus, Starrkrampf), und das Leben verlöscht. Man kommt selten früh genug dazu, etwas dagegen versuchen zu können. Als wirksamstes Gegenmittel hat man die Galläpfelinfusion und nächst dieser den Thee empfohlen, weil die hierin enthaltene Gerbsäure mit dem Strychnin eine unlösliche Verbindung bildet. Man hat das Strychnin nicht ohne Erfolg als inneres Heilmittel gegen Lähmungen aller Art und gegen örtliche Atrophien, aber in sehr kleinen Dosen, wie 1/12 Gran, angewendet.

Brucin.

Diese Salzbasis ist von Pelletier und Caventou in der sogenannten falschen Angustura entdeckt worden, welche die Rinde von *Strychnos Nux vomica* ist, und nicht von *Brucea antidysenterica*, wie man anfänglich glaubte, und woher das Alkali seinen Namen erhalten hat. Es ist in der Rinde mit Gallussäure, und in den verschiedenen Strychnos-Früchten mit Milchsäure verbunden enthalten.

Nach Pelletier und Caventou kommt seine Darstellungsweise aus der Strychnos-Rinde ganz mit der Ausziehung des Strychnins aus der Ignatiusbohne überein. Aber das erhaltene Brucin muss zur Reinigung von färbenden Stoffen mit Oxalsäure gesättigt, zur Trockne abgedampft und kalt, d. h. nahe am Gefrierpunkt, mit wasserfreiem Alkohol macerirt werden, welcher die Farbstoffe, mit Hinterlassung des oxalsauren Salzes, auflöst. Dieses wird dann in Wasser aufgelöst, durch Magnesia zersetzt, und der Niederschlag mit Alkohol behandelt.

Magendie schreibt vor, den Niederschlag durch Magnesia mit ganz wenig Wasser zu waschen, weil das Brucin in Wasser nicht unauflöslich ist, und den Alkohol mit Aether zu vermischen, um die Auflösung des oxalsauren Salzes in ersterem zu verhindern.

Thénard schreibt vor, die Rinde mit Wasser auszuziehen, die Auflösung mit etwas Oxalsäure zu vermischen,

zur Extractdicke abzudampfen, und dieses bei 0° Temperatur mit wasserfreiem Alkohol zu behandeln, welcher alles andere, nicht aber das oxalsaure Brucin auflöst. Nach dem Kochen dieses Salzes mit Wasser und Magnesia, wird das gefällte Brucin mit kochendem Alkohol ausgezogen, woraus es nachher beim Erkalten krystallisirt. Das von Brucea erhaltene Brucin ist frei von Strychnin.

Von der Gewinnung des Brucins aus den Krähenaugen habe ich schon beim Strychnin gesprochen. Man erhält es dabei aus allen Alkohol-Auflösungen des Strychnins, nachdem letzteres herauskrystallisirt ist. Ich werde nachher anführen, wie man sie als salpetersaure Salze von einander trennt.

Das Brucin schiesst aus einer mit etwas Wasser versetzten Alkohol-Auflösung, wenn man sie freiwillig abdampfen lässt, in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen an. Bei einer schnelleren Abdampfung bildet es entweder perlmutterglänzende Blättchen oder eine blumenkohlähnliche Auswachsung. Diese Krystalle sind das Hydrat vom Brucin. Sie haben einen starken und lange anhaltenden bitteren Geschmack. Wird das Hydrat etwas über + 100° erhitzt, so schmilzt es und gibt bis gegen 19 Procent von seinem Gewicht Wasser ab, welches nach der Analyse von Pelletier und Dumas 2 Mal den Sauerstoff des *Brucins* enthält. Diese fanden, dass sich 100 Th. wasserfreies Brucin mit 22,6 Th. Wasser verbinden. Nach Liebig verhält sich der Sauerstoff dieses Wassers zum Sauerstoff der Base wie 3 : 2. Die geschmolzene Masse erstarrt zu einer nicht krystallinischen, wachsähnlichen Substanz. Gepulvert und mit Wasser übergossen, nimmt es nach einigen Tagen sein Hydratwasser wieder auf. Die klebrige, zähe Masse, welche von kaustischem Alkali aus der Auflösung des Extracts der Krähenaugen gefällt wird, ist ebenfalls wasserfreies Brucin, welches aufschwillt und in reinem Wasser zerfällt, womit sich das Wasser auf der einen Seite mit der Salzbase vereinigt, und auf der anderen färbende Pflanzenstoffe auszieht, welche in chemischer Verbindung damit niedergefallen waren. In offenem Feuer und bei der trockenen Destillation verhält sich das Brucin wie die vorhergehenden. Es braucht 850 Th. kalten und 500 Th. kochenden Wassers zur Auflösung. Das unreine,

unreine, extractivstoffhaltige, ist noch auflöslicher. In Alkohol, und selbst in Weingeist von 0,88 löst es sich sehr leicht auf. Von Aether und von fetten Oelen wird es nicht aufgelöst, aber in geringer Menge von flüchtigen Oelen. Zu den ausgezeichneten Characteren des Brucins gehören vorzüglich, dass, nachdem es bei der Behandlung mit Salpetersäure eine rothe oder gelbe Farbe angenommen hat und man Zinnchlorür zumischt, das Gemische eine schön violette Farbe annimmt, und sich ein ähnlich gefärbter Niederschlag absetzt. Auf diese Weise unterscheidet man Brucin und Morphin. Es dient auch zur Unterscheidung vom Strychnin, wiewohl nicht immer recht sicher, weil bisweilen das Strychnin brucinhaltig ist, was man aber auf diese Weise am besten entdeckt. Eine andere Art, das Brucin von Morphin zu unterscheiden, besteht nach Pelletier und Couërbe darin, dass es bei der Zersetzung mittelst einer kräftigen, z. B. 80paarigen, electrischen Säule am positiven Poldrathe dieselbe braune Färbung annimmt, wie von der Salpetersäure, was dagegen nicht mit Morphin geschieht.

Das Brucin ist zuerst von Pelletier und Dumas analysirt worden. Sie fanden darin 75,04 Kohlenstoff, 6,52 Wasserstoff, 7,22 Stickstoff und 11,21 Sauerstoff. Dies kommt folgenden Atomgewichten sehr nahe: 35 Kohlenstoff, 37 Wasserstoff, 3 Stickstoff und 4 Sauerstoff. Das Atom wiegt dann 3589,89. Berechnet man es aber nach dem Gewicht Schwefelsäure, wovon die Base neutralisirt wird, so wird es gerade 1½ Mal so schwer, weil die Base in dem neutralen Salz 2 Mal den Sauerstoff der Säure enthält. Nach Liebig dagegen hat das Brucin folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	70,88	—	32	—	70,96
Wasserstoff	6,66	—	36	—	6,50
Stickstoff	5,07	—	2	—	5,14
Sauerstoff	17,39	—	6	—	17,40

Das hiernach berechnete Atomgewicht ist 3447,685. Durch Sättigung des wasserfreien Brucins mit trockenem Salzsäuregas fand Liebig das Atomgewicht = 3485,23, welches so nahe mit dem berechneten übereinstimmt, als man erwarten kann. Die rationelle Formel wird = $NH^3 + C^{32} H^{30} O^6$, und das Symbol = $\overset{+}{Br}$.

Die *Brucinsalze* haben einen sehr bitteren Geschmack, die meisten derselben krystallisiren; sie werden, ausser von Alkalien und alkalischen Erden, auch von Morphin und Strychnin zersetzt, welche das Brucin niederschlagen.

Von den *Halöidsalzen* sind folgende untersucht: *Chlorwasserstoffsaures Brucin* schiesst leicht in vierseitigen, schief abgestumpften Prismen an, die bisweilen haarfein sind. An der Luft verändert es sich nicht. *Jodwasserstoffsaures Brucin* bildet sich, wenn Brucin und Jod zusammen in Wasser aufgelöst werden, wobei zugleich jodsaures Brucin entsteht; die Salze sind aber nicht für sich untersucht.

Schwefelsaures Brucin: a) neutrales ist in Wasser sehr leicht auflöslich und schiesst in langen, vierseitigen Nadeln an. Es wird auch etwas von Alkohol aufgelöst. Nach Liebig verliert es beim Verwittern 2 Atome Wasser, und behält 2 Atome zurück. Das verwitterte Salz enthält 82,64 Basis, 12,04 Säure und 5,32 Wasser. *b) Saures* schiesst leicht an, wenn man einer Auflösung des neutralen Salzes etwas Säure im Ueberschuss zusetzt. Aether zieht aus dem Salze den Theil Säure, welcher es zum sauren macht, nicht aus, wäscht aber den überflüssig zugesetzten, nicht gebundenen Theil der Säure ab. Sowohl *Eisen-* als *Kupfer-Vitriol* werden partiell vom Brucin zersetzt, wodurch Doppelsalze mit diesen unorganischen Basen entstehen.

Salpetersaures Brucin: a) neutrales, erhält man nicht angeschossen, sondern gibt nach dem Eintrocknen eine gummiähnliche Masse. *b) Saures* bildet sich durch Zusatz von etwas freier Säure zur Auflösung des neutralen Salzes. Es schiesst in vierseitigen, mit 2 Flächen zugeschärften Prismen an. Beim Erhitzen wird es roth, nachher schwarz und verpufft mit Feuer. Zur Scheidung des Brucins vom Strychnin benutzt man mit Vortheil ihre sauren salpetersauren Salze. Das Brucinsalz schiesst zuerst an, es ist schwer auflöslich, und seine Krystalle sind hart, während dagegen das nadelförmige Strychninsalz weich und biegsam ist. Von concentrirter Salpetersäure wird das Strychnin zuerst roth, und dann gelb gefärbt.

Phosphorsaures Brucin bekommt man in neutralem Zustand nicht angeschossen, aber mit Ueberschuss an Säure krystallisirt es in grossen, rechtwinkligen, vierseitigen Ta-

fein, welche an der Luft verwittern und leicht auflöslich sind. *Oxalsaures Brucin* krystallisirt in langen Nadeln, zumal mit Ueberschuss an Säure. *Essigsaures Brucin* ist leicht auflöslich, krystallisirt aber nicht.

Auf den lebenden Körper äussert das Brucin giftige Wirkungen ganz gleich denen, welche durch Strychnin hervorgebracht werden, aber um sie in demselben Grade zu bewirken, wird eine bedeutend grössere Dosis von Brucin, als von Strychnin erfordert.

Chinin und Cinchonin.

Von diesen beiden Salzbasen ist das Cinchonin, wegen seiner Eigenschaft, leicht zu krystallisiren, von Duncan, Gomès, Laubert und Pfaff zuerst bemerkt und für den sächlich wirksamen Bestandtheil der Chinarinde angesehen worden; aber die alkalischen Eigenschaften des Cinchonins wurden zuerst von Pelletier und Caventou dargethan, welche zugleich das Chinin entdeckten. Diese beiden Salzbasen kommen in den meisten Arten von Chinarinde vor, in denen sie sich mit Chinasäure zu Salzen vereinigt finden. Die graue Chinarinde enthält das meiste Cinchonin, und die gelbe das meiste Chinin.

Die Methoden, nach welchen man diese Salzbasen aus der Chinarinde auszieht, sind sehr verschieden. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass Wasser allein dieselben nicht vollständig auszuziehen vermag, weil sich die neutralen Salze in der Rinde durch die Einwirkung des Wassers in unauflöslichere saure Salze und schwerlösliche basische, so wie in chinagerbsaure Salze verwandeln. Deswegen enthält solche Chinarinde, welche in den Apotheken zu Infusionen oder Decocten gebraucht worden ist, noch den grössten Theil dieser Salzbasen. Zur Ausziehung wendet man eines der folgenden Auflösungsmittel an:

1) *Alkohol.* Pelletier und Caventou schreiben vor, mit Alkohol ein Extract von der Rinde zu bereiten, aus diesem mit warmer und sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure Alles auszuziehen, was sie aufzulösen vermag, die saure Flüssigkeit mit Magnesia zu sättigen, und sie dann mit einem Ueberschuss davon zu kochen, abzuseihen, den Nieder-

schlag zu trocknen und ihn mit kochendem Alkohol auszuziehen.

2) *Verdünnte Säuren.* Henry's Methode verdient hierbei den Vorzug. Er kocht gröblich gepulverte Chinarinde mit dem 8fachen Gewichte Wassers, das mit 5 Procent Schwefelsäure versetzt ist, und wiederholt dies noch ein Mal mit einer neuen Portion saurem Wasser, filtrirt und presst das Unaufgelöste aus, vermischt die Auflösung mit ¼ vom Gewichte der Chinarinde ungelöschtem Kalk, rührt wohl um und seiht die Flüssigkeit, sobald sie alkalisch reagirt, ab, wäscht die Kalkmasse mit ein wenig Wasser aus, presst sie aus und trocknet sie, worauf er sie 3 Mal mit Alkohol von 0,836 kocht; der Alkohol wird abfiltrirt, mit ein wenig Wasser vermischt und abdestillirt, worauf die Basen in Gestalt einer bräunlichen zähen Masse zurückbleiben, und also noch nicht völlig rein sind.

3) *Zuerst Alkali und dann Säure.* Dieses Verfahren hat zum Endzweck, in der Rinde die Salzbasen zurückzubehalten, indem man mit alkalischem Wasser Säuren, Farbstoffe, Extract, Gummi u. a. auszieht. Badollier kocht ein Pfund Chinarinde eine Stunde lang mit 4 Pfund Wasser, wozu er nach und nach so viel Kalihydrat setzt, dass die Flüssigkeit nach beendigtem Kochen alkalisch schmeckt. Er lässt sie erkalten, filtrirt, wäscht den Rückstand mit wenig Wasser und presst ihn aus. Darauf wird er mit lauem Wasser angerührt, welches man nach und nach in kleinen Antheilen mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, bis das Gemische, nach fortgesetzter Maceration, deutlich das Lackmuspapier röthet. Es wird hierauf abgeseiht, und, zur Ersparung der Magnesia, mit schwefelsaurer Talkerde versetzt, und dann mit im Ueberschuss zugesetztem Kali gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und mit Alkohol behandelt. Der Zusatz des Talkerdesalzes, welcher zur Fällung der Base nicht nöthig wäre, geschieht darum, weil man bei der zuerst erwähnten Bereitungsmethode zu bemerken glaubte, dass die Talkerde eine Portion Farbstoff zurückhalte, welcher dann nicht vom Alkohol mit den Basen aufgenommen wird.

Stoltze schreibt folgende Bereitungs-Methode vor: 1 Th. grob gestossener Chinarinde wird mit dem 6fachen Gewichte gutem Kalkwasser eingekocht, bis Alles einen Brei

bildet, worauf man erkalten lässt und das Flüssige auspresst. Dies wird noch zwei Mal mit der ausgepressten Masse wiederholt. Die so ausgekochte Chinarinde wird mit Wasser angerührt, zu welchem man 1/16 vom Gewicht der Rinde Chlorwasserstoffsäure von 1,175 setzt, so dass das Gemische einen Brei bildet, welchen man 24 Stunden lang bei einer, + 50° nicht übersteigenden Temperatur digeriren lässt; denn bei einem höheren Wärmegrad färbt sich die Flüssigkeit. Die Auflösung wird abgeseiht und der Rückstand noch einmal mit saurem Wasser behandelt, worauf die klare Flüssigkeit bei gelinder Wärme durch Abdampfen concentrirt und hierauf mit kaustischem Kali gefällt wird; der Niederschlag ist das Gemenge von beiden Basen.

Auf eine dieser Arten ausgeschieden, sind sie gleichwohl noch nicht vollkommen farblos, weil die Chinarinde einen Farbstoff enthält, der ihnen hartnäckig anhängt; man befreit sie davon, indem man sie in einer Säure auflöst und mit Blutlaugenkohle digerirt. Um alle diese färbenden Stoffe völlig zu entfernen, hat man sich auch mit Vortheil folgender Methode von Geiger bedient: Die Chinarinde wird durch Digestion mit Wasser, welches 1 Procent Chlorwasserstoffsäure enthält, ausgezogen. Die saure Flüssigkeit wird bis zu 1,109 spec. Gew. abgedampft, und dann mit Zinnchlorür (salzsaurem Zinnoxydul) gefällt, worauf die Flüssigkeit nur gelb erscheint. Das Zinn wird aus der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwassertsoffgas ausgefällt, dessen Ueberschuss man abdunsten lässt, und hierauf die Basen durch kaustisches Alkali gefällt. Man hat sich auch, wiewohl mit geringerem Erfolg, statt des Zinnsalzes, des neutralen essigsauren Bleioxyds bedient.

Von Cassola ist eine Bereitungsmethode angegeben worden, die sich dadurch von den übrigen unterscheidet, dass man gar keinen Alkohol anzuwenden braucht. Man lässt 2 Pfund Chinarinde mit 12 Pf. Wasser kochen, worin man 6 Drachmen kaustisches Kali aufgelöst hat; dieses löst alle Säuren, den Extractivstoff und das Harz auf. Man giesst die Flüssigkeit ab, presst den Rückstand aus, und wäscht ihn so lange aus, bis das ablaufende Wasser farblos ist. Hierauf lässt man ihn einige Zeit lang mit 15 Pfund Wasser und 1/2 Unze Schwefelsäure kochen, und wiederholt dies mehrere

Male, indem man bei jeder neuen Auskochung nur 1 Drachme Schwefelsäure anwendet. Die sauren Flüssigkeiten werden zusammengemischt, mit fein gepulvertem Marmor (oder besser mit kohlensaurem Baryt) gesättigt, filtrirt, abgedampft, von dem sich absetzenden Gyps abgegossen, und die Basen alsdann durch kohlensaures Kali gefällt.

Zur Trennung der beiden Basen hat man mehrere Methoden: 1) Man löst sie in Spiritus auf, dampft die Auflösung bis zu einem gewissen Grad ab, wo beim Erkalten das Cinchonin in Krystallen anschiesst und das leicht auflösliche Chinin, mit sehr wenig Cinchonin vermischt, in der Auflösung zurücklässt. 2) Man digerirt sie mit Aether, welcher das Chinin auflöst und das Cinchonin zurücklässt, und 3) man sättigt das Gemenge der Basen mit Schwefelsäure, wovon man einen geringen Ueberschuss zusetzt. Dadurch entstehen saure Salze, von welchen das Chininsalz ziemlich schwer auflöslich ist. Nach richtig getroffener Abdampfung schiesst es beim Erkalten rein an, und lässt das sehr leicht auflösliche Cinchoninsalz in der Auflösung zurück, verunreinigt mit sehr wenig Chinin, welches man durch die zuvor erwähnte Behandlung mit Alkohol oder Aether, nach Ausfällung der Basen abscheiden kann. Aus einem Pfund bürgerl. Gewicht Chinarinde erhält man selten mehr als 1½, höchstens 2 Drachmen von den Basen. Graue China gab, bei Pelletier's und Caventou's Versuchen, nur 18½ Gran, aber aus zusammengerollter rother Rinde erhielten sie 74 Gr. Cinchonin und 167 Gr. Chinin von einem Pfund.

Chinin.

Diese Salzbasis wird erhalten, wenn das krystallisirte saure schwefelsaure Salz in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Alkali gefällt wird. Es scheidet sich dann in weissen, käseähnlichen Flocken aus, die nach dem Trocknen selten vollkommen weiss ausfallen. Es ist sehr schwierig, es krystallisirt zu erhalten; man wurde deshalb lange zur Vermuthung verleitet, es könne nicht krystallisirt erhalten werden. Aber Pelletier hat gezeigt, dass wenn man es bis zur völligen Sättigung in Alkohol von 0,815 auflöst und die Auflösung im Winter an einer trocknen Stelle der freiwilligen Ver-

dunstung überlässt, dasselbe in kleinen Krystallen anschiesst, deren Form von der der Cinchoninkrystalle verschieden ist. Sowohl das käseartig gefällte Chinin, als das krystallisirte, sind das Hydrat der Base. Bei gelindem Erhitzen entweicht Wasser, welches 4½ Procent beträgt (das Gewicht von einem Atom Wasser auf ein Atom Base), worauf das Chinin zu einer durchsichtigen Flüssigkeit schmilzt, welche nach dem Erstarren eine durchscheinende, harzähnliche Masse bildet, die beim Reiben stark negativ elektrisch wird. Wird es im luftleeren Raume geschmolzen, so wird es beim Erstarren krystallinisch, auf der Oberfläche zeigen sich mehrere Krystallsterne und der Bruch ist krystallinisch. Wird die geschmolzene Masse in Wasser gelassen, so schwillt sie allmälig auf, zerfällt und wird zu Hydrat. Das Chinin hat einen äusserst bitteren Geschmack, welcher vollkommen der eigenthümlichen Bitterkeit der Chinarinde gleich ist, die auch davon herzurühren scheint. Es stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapieres wieder her. In Wasser ist es ziemlich auflöslich, weshalb man mit seinem Auswaschen nicht zu lange fortfahren darf, und bei der Bereitung des Chinins im Grossen thut man am besten, das zuvor mit etwas Säure versetzte Waschwasser wieder abzudampfen, und es aus der concentrirten Flüssigkeit wieder niederzuschlagen. 200 Th. kochenden Wassers lösen 1 Th. Chinin auf. Alkohol von 90pCt. löst im Sieden ungefähr sein halbes Gewicht Chinin auf, ohne aber beim Erkalten etwas abzusetzen. Beim Abdampfen in der Wärme scheidet es sich als eine weiche, klebrige Masse ab. Das Chinin, so wie man es aus der Alkohol-Auflösung nach der Krystallis ation des Cinchonins erhält, ist oft sehr unrein, dem man am besten durch Behandlung mit Zinnchlorür oder essigsaurem Bleioxyd abhilft, wie schon erwähnt wurde. Es wird auch von Aether aufgelöst, und auch in geringem Grad und mit Hülfe der Wärme von flüchtigen und fetten Oelen.

Die Zusammensetzung des Chinins ist zuerst von Pelletier und Dumas bestimmt worden. Sie fanden es zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 75,00, Wasserstoff 6,66, Stickstoff 8,45, Sauerstoff 10,40, was, zur nächsten Anzahl ganzer Atome reducirt, ausmacht: Kohlenstoff 30, Wasserstoff 32, Stickstoff 3 und Sauerstoff 3. Das Atom würde hier-

nach 3058,3 wiegen, und wenn man aus der Analyse des neutralen schwefelsauren Chinins berechnet, wie viel Chinin das Gewicht von einem Atom Schwefelsäure sättigt, so würde dies das Gewicht von 1½ Atom Base ausmachen und der Sauerstoff der Base sich zum Sauerstoff der Säure = 3 : 2. verhalten. Nach der Analyse von Liebig hat das Chinin folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff —	75,76	20	74,39
Wasserstoff —	7,52	24	7,25
Stickstoff —	8,11	2	8,62
Sauerstoff —	8,61	2	9,74

Das hiernach berechnete Atomgewicht ist 2055,538.

Zur Bestätigung dieses Resultates durch die Synthese des chlorwasserstoffsauren Salzes liess Liebig Chinin mit Chlorwasserstoffsäuregas sich sättigen; 100 Th. Chinin absorbirten 24,1 Th. Gas, was die Zahl 1900 gibt. Liebig schreibt diese Verschiedenheit dem aufgeblähten Zustande des gebildeten Salzes zu, zufolge dessen es, als poröser Körper, überschüssiges, freies Gas absorbirte, daher auch die Auflösung des Salzes sauer war und bei der Destillation ein saures Product lieferte. Liebig analysirte daher das trockne schwefelsaure Chinin, nach der beim schwefelsauren Morphin angegebenen Methode. Es bestand aus 10,00 Schwefelsäure, 85,83 Chinin und 4,17 Wasser, welches letztere nicht auszutreiben ist. Dies gibt als Atomgewicht 4300; da aber das aus der Synthese des chlorwasserstoffsauren Salzes erhaltene approximative Atomgewicht nur halb so gross ist, so muss das schwefelsaure Salz basisch sein und 2 Atome Chinin enthalten. In dieser Voraussetzung bekommt man für das Chinin das Atomgewicht 2150, was als Bestätigung des Resultats der Analyse dieser Base dienen kann. Seine rationelle Formel ist hiernach $NH^3 + C^{20}H^{18}O^2$, und sein Symbol $= \overset{+}{Q}u$.

Die *Chininsalze* zeichnen sich durch ihren intensiven Chinageschmack, und die krystallisirten durch einen Perlmutterglanz aus. Viele sind in Wasser und einige derselben auch in Alkohol und Aether auflöslich. Die auflöslichen werden von Oxalsäure, Weinsäure und Galläpfelsäure und ihren Salzen gefällt. Eben so auch von Galläpfelinfusion.

Chlorwasserstoffsaures Chinin. Es ist wenig löslich, jedoch leichter löslich als das neutrale schwefelsaure Salz; es krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln. Bereitet man es durch Sättigen von Chinin mit verdünnter Salzsäure, so bekommt es, nach Winckler, grosse Neigung, harzähnlich zu werden; nach demselben wird es aber in sehr schönen Krystallen erhalten, wenn man 480 Th. verwittertes schwefelsaures Chinin genau mit 139 Th. krystallisirtem Chlorbarium vermischt, und das Gemenge einige Zeit lang bei $+40^{\circ}$ mit Wasser digerirt. Nachdem man die erhaltene Auflösung, höchstens bei einer Temperatur von $+40^{\circ}$ bis zur Krystallisation verdunstet hat, schiesst das Salz beim Erkalten an. — Mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid vermischt, bildet dieses Salz ein Doppelsalz, welches sich in weissen Flocken abscheidet und beim Erhitzen leicht schmelzbar ist. — Wird eine Lösung des chlorwasserstoffsauren oder eines andern Chinin-Salzes mit einer Lösung des neutralen Platinchlorids vermischt, so fällt, nach Duflos, ein Doppelsalz nieder, welches nach dem Trocknen ein pomeranzengelbes krystallinisches Pulver bildet, und aus 44,64 Chinin, 25,8 Platin und 28,4 Chlor (Verlust 1,16) besteht, $\overset{+}{Q}u\,H€l + Pt€l^2$. Es bedarf 1500 Th. kalten Wassers zu seiner Auflösung, aber nur 120 Th. kochenden. 85procentiger Alkohol löst beim Kochen kaum 1/2000 davon auf. Beim Verbrennen gibt es Salzsäure aus, schwärzt sich, und hinterlässt am Ende, nach Einäscherung der Kohle, Platinschwamm.

Jodwasserstoffsaures Chinin. Es entsteht, nebst jodsaurem Chinin, wenn man Chinin mit Jod und heissem Wasser vermischt; beim Erkalten schlagen sich die beiden Salze als ein weisses Pulver nieder. Nach Caillot bildet das jodwasserstoffsaure Chinin mit dem Quecksilber-Cyanid und -Chlorid käseähnliche Niederschläge, welche die beiden Salze zu enthalten scheinen.

Cyaneisenchinin. Hierüber hat Bertazzi Folgendes angegeben: Man vermischt in Pulverform innig 1 Th. schwefelsaures Chinin mit 1½ Theil Cyaneisenkalium, übergiesst das Gemenge mit 6—7 Theilen Wasser und erhitzt unter Umrühren bis zum Kochen. Dabei setzt sich das neugebildete Salz auf den Boden und an den Seiten des Gefässes

in Gestalt eines grüngelben, ölartigen Körpers ab. Nachdem die erkaltete Flüssigkeit davon abgegossen ist, wird es mit etwas kaltem Wasser gewaschen; wenn man es in warmem concentrirten Alkohol auflöst und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten lässt, so erhält man es in grüngelben Nadeln krystallisirt. Auf diese Weise erhält man $^{3}/_{4}$ vom Gewicht des schwefelsauren Salzes an Cyanverbindung. Es schmeckt anfänglich nach China und hintennach nach Blausäure. Von warmem Wasser wird es zersetzt, unter Bildung eines unlöslichen und eines löslichen Salzes. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich, und wird daraus durch Wasser gefällt. Auch in der Alkohollösung scheint es sich im Kochen zu zersetzen, indem es theils ein lösliches, weisses, bitteres Salz, welches blausaures Chinin zu sein scheint, und ein grünes schwerlösliches Salz hinterlässt, welches das Cyaneisen mit weit weniger Chininsalz enthält.

Schwefelsaures Chinin: a) basisches, $\dot{Qu}^2 \dddot{S}$, schiesst nach richtiger Abdampfung in schmalen, langen, etwas biegsamen, perlmutterglänzenden Nadeln oder Blättchen an. In kaltem Wasser ist es schwer auflöslich, aber sehr leicht in kochendem, leicht in Alkohol und wenig in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es leicht und sieht wie geschmolzenes Wachs aus; bei stärkerem Erhitzen wird es schön roth und verbrennt endlich ohne Rückstand. Die Krystalle *enthalten* 15,254 Procent Krystallwasser, welches nach Baup beim Schmelzen entweicht. Hierbei behält das Salz, wie Liebig gezeigt hat, noch 3,54 Proc. oder 2 Atome Wasser zurück. Im Ganzen enthält es also 10 Atome Wasser, wovon 8 beim Schmelzen des Salzes entweichen. Schon vorher hatte Baup gefunden, dass das Salz an einem warmen und trockenen Ort verwittert und $10^{3}/_{4}$ Proc. oder 6 Atome Wasser verliert. *b) Neutrales,* $\dot{Qu} \dddot{S}$. Dieses Salz schiesst in farblosen, durchsichtigen, rechtwinkligen, vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung an; es röthet Lackmuspapier, schmeckt aber nicht sauer. Zur Auflösung bedarf es 11 Th. Wassers von $+ 12^\circ$ Temperatur; in Spiritus ist es leicht auflöslich, aber schwer in wasserfreiem Alkohol. Es verwittert an der Luft, und verliert dabei, nach Baup, 24,66 Proc. Wasser. Es wäre interessant, zu wissen, ob auch

hier 2 Atome Wasser für jedes Atom Schwefelsäure zurückbleiben. Wohl getrocknetes schwefelsaures Chinin hat die Eigenschaft, wenn es bis gegen + 100° und etwas darüber erwärmt wird, im Dunkeln leuchtend zu werden, d. h., ähnlich z. B. dem Flussspath, zu phosphoresciren.

Unterschwefelsaures Chinin erhält man, wenn eine kochendheiss gesättigte Auflösung von neutralem schwefelsauren Chinin mit etwas überschüssig zugesetzter unterschwefelsaurer Baryterde gefällt, kochendheiss filtrirt und erkalten gelassen wird, wobei das Salz in Krystallen anschiesst, die man mit kaltem Wasser, worin es schwer auflöslich ist, abwaschen kann.

Salpetersaures Chinin bildet, wenn seine Auflösung beim Abdampfen bis zu einem gewissen Grad von Concentration gekommen ist, ölartige Tropfen, welche nach dem Erstarren wachsähnlich werden. Lässt man diese halbrunden, wachsähnlichen Perlen einige Tage lang mit etwas Wasser bedeckt, so verändern sie nach und nach ihr Ansehen und verwandeln sich in Gruppen von glänzenden, regelmässigen Krystallen, und bisweilen wird sogar aus dem Tropfen ein einziger ganzer Krystall. Diese Erscheinung beruht darauf, dass sich in der Wärme das Salz geschmolzen und ohne Krystallwasser absetzt, und dasselbe allmälig wieder aufnimmt und damit krystallisirt. Das Salz bildet dabei ein kurzes rhomboidales, auf die Basis schief aufgesetztes Prisma, das sich nicht nach natürlichen Durchgängen spalten lässt.

Phosphorsaures Chinin schiesst leicht in farblosen, durchsichtigen, etwas perlmutterglänzenden Nadeln an, und ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht auflöslich.

Arseniksaures Chinin verhält sich in Allem dem phosphorsauren ähnlich.

Oxalsaures Chinin wird durch Fällung eines auflöslichen Chininsalzes mittelst eines neutralen oxalsauren Salzes erhalten; es ist in kaltem Wasser schwer auflöslich und fällt als ein weisses Pulver nieder. Von kochendem Wasser wird es besser aufgelöst, woraus es beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln anschiesst. Eine gesättigte kochendheisse Auflösung gestehet beim Erkalten. Es ist in Alkohol, zumal in warmem, leicht auflöslich, woraus es sich beim Erkalten zum Theil krystallisirt absetzt. Mit Ueberschuss an Säure

ist das Salz in Wasser leicht auflöslich und krystallisirt in Nadeln.

Weinsaures Chinin gleicht dem vorhergehenden, ist aber etwas auflöslicher. *Essigsaures Chinin* krystallisirt in feinen, seidenglänzenden, bisweilen warzenähnlich vereinigten Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, aber in kochendem leicht auflöslich.

Gallussaures Chinin fällt als ein weisses Pulver nieder, wenn ein auflösliches Chininsalz mit einem galläpfelsauren Salze vermischt wird. In heissem Wasser löst es sich ziemlich gut auf, und fällt beim Erkalten wieder nieder. In Spiritus und in überschüssiger Säure löst es sich leicht auf.

Das *chinagerbsaure Chinin* ist bis jetzt nicht untersucht worden, wiewohl die Kenntniss dieser Verbindung gewiss von grossem Interesse sein würde. So viel weiss man jedoch, dass es in Wasser viel löslicher ist, als eichengerbsaures Chinin, und dass, wenn die Gerbsäure in den rothen Absatz, welcher Chinaroth genannt worden ist, an der Luft verändert wird, sich eine Portion vom Chinin mit diesem neugebildetem Körper verbindet und damit in Gestalt eines braunen Pulvers niederfällt, welches in Wasser unlöslich ist, aber in der Wärme, sich in Alkohol, so wie auch in verdünnten Säuren auflöst. Aus den letzteren fällt es beim Erkalten nieder. Aus der Lösung in Alkohol kann die Base erhalten werden durch Digestion mit den Hydraten der Kalkerde oder Talkerde, welche das Chinaroth ausfällen und das Chinin in der Lösung zurücklassen. Aus den Lösungen in Säuren fällt Alkali zuerst eine Verbindung des Chinins mit Chinaroth, setzt man dann aber mehr Alkali zu, so wird allein Chinin abgeschieden.

Chinasaures Chinin. Beim freiwilligen Verdunsten setzt es sich in weissen, mehrentheils warzigen Krusten ab, die zuweilen aus kleinen Nadeln bestehen, an der Luft undurchsichtig werden, und an den Rändern öfters ein hornartiges Ansehen bekommen. In Wasser ist dieses Salz sehr löslich, es färbt den Veilchensyrup grün, und krystallisirt viel leichter in Nadeln, wenn seine Lösung einen kleinen Säure-Ueberschuss enthält. Bei $+11^{0}$ wird es von $3\frac{1}{2}$ Th. Wassers und von 8 Th. 88 Proc. Alkohols aufgelöst. Nach Baup enthält es 4 Atome Krystallwasser.

Cinchonin.

Das Cinchonin erhält man, wenn die nicht krystallisirte Mutterlauge vom schwefelsauren Salze mit kaustischem Alkali gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und nach dem Trocknen in kochendem Alkohol aufgelöst wird, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Sobald der Alkohol bei erneuertem Abdampfen keine Krystalle mehr gibt, enthält die Mutterlauge nur Chinin. Durch eine zweite Krystallisation erhält man das Cinchonin ganz frei von Chinin. Es schiesst in kleinen, farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung an. Anfangs schmeckt es wenig, hintennach aber sehr stark und anhaltend; der Geschmack ist dem des Chinins ähnlich. Es stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Es schmilzt nach Duflos, bei + 165°, ohne sich zu färben oder zu zersetzen und ohne an Gewicht zu verlieren; es erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse. Beim stärkeren Erhitzen fängt es an zersetzt zu werden, wobei sich jedoch ein Theil unverändert in glänzenden Nadeln sublimirt. In kaltem Wasser ist es fast unauflöslich, und von kochendem bedarf es 2500 Th. In Alkohol ist es viel schwerer auflöslich, als das Chinin. Die Auflösung schmeckt wie Chinarinde. Von Aether wird es fast nicht aufgelöst, und nur in sehr geringer Menge von fetten und flüchtigen Oelen, so wie von Steinöl; in den warmen Oelen ist es jedoch auflöslicher, und beim Erkalten krystallisirt es wieder heraus. Nach Duflos lösen sowohl die Hydrate als die Bicarbonate der Alkalien das Cinchonin auf.

Das Cinchonin ist von Brande, so wie auch von Pelletier und Dumas und von Liebig analysirt worden. Brande gibt an, das Cinchonin enthalte keinen Sauerstoff. Wird es in trocknem Zustande in kochendem Steinöl aufgelöst und Kalium hineingelegt, so soll es nicht zersetzt und das Kalium nicht oxydirt werden, und das Cinchonin beim Erkalten auf den blanken Perlen von Kalium anschiessen. Bei der trocknen Destillation soll es keine Spur von Wasser geben, und in Chlorgas erhitzt, soll das Gas nicht absorbirt werden, sondern erst, wenn sich die Base bei einer höheren Temperatur zersetzt, sich Wasserstoffgas, ohne Spur von ent-

wickeltem Chlorwasserstoffgas bilden. Bei der Analyse fand Brande das Cinchonin zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 78,4, Stickstoff 14,6 und Wasserstoff 7,5.

Pelletier und Dumas dagegen fanden im Cinchonin: Kohlenstoff 76,97, Wasserstoff 6,22, Stickstoff 9,02 und Sauerstoff 7,79, was, zu der nächsten Anzahl ganzer Atome reducirt, ausmacht: Kohlenstoff 39, Wasserstoff 39, Stickstoff 4 und Sauerstoff 3. Hiernach würde das Atom 3878,59 wiegen, was auch genau die Quantität von Cinchonin ist, welche das Gewicht von einem Atom Schwefelsäure sättigt, wodurch der Sauerstoff der Base gleich dem Sauerstoff der Säure wird.

Nach Liebigs Analyse besteht das Cinchonin aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	77,81	—	20	—	78,67
Wasserstoff	7,37	—	22	—	7,06
Stickstoff	8,87	—	2	—	9,11
Sauerstoff	5,93	—	1	—	5,16.

$= C^{20} H^{22} N^2 O$, und sein Atom wiegt 1942,051. 100 Th. Cinchonin absorbiren 22,698 trocknes Chlorwasserstoffsäuregas, was als Atomgewicht 2005,1 gibt und also die Richtigkeit der ersteren Zahl bestätigt.

Die grosse Analogie, welche die beiden Chinabasen in ihren Eigenschaften und Wirkungen darbieten, erklärt sich in einiger Hinsicht aus ihrer Zusammensetzung. In der That unterscheidet sich das Chinin vom Cinchonin nur dadurch, dass es die Elemente von 1 Atom Wasser mehr als letzteres enthält, dass man es also gleichsam als ein Hydrat des letzteren betrachten könnte. In der Voraussetzung indessen, dass das Cinchonin nicht 22 sondern ebenfalls 24 Atome Wasserstoff enthielte, könnte man sie auch als zwei ungleiche Oxydationsstufen von einem und demselben Radical betrachten, und berechnet man demgemäs nach der Formel $C^{20} H^{24} N^2 O$ die Zusammensetzung des Cinchonins, so bekommt man: 78,175 Kohlenstoff, 7,658 Wasserstoff, 9,053 Stickstoff und 5,114 Sauerstoff, was mit dem Resultate der directen Analyse sehr gut übereinstimmt. Das Atomgewicht wäre hiernach 1955,54. Berechnet man umgekehrt die Zusammensetzung des Chinins nach der von Liebig für das Cinchonin gegebenen Formel, so bekommt man ein viel weniger befriedigendes Resultat. — Die rationelle Formel für das Cinchonin

wäre in der letzteren Voraussetzung $= NH^3 + C^{20}H^{18}O$, und das Ammoniak wäre darin mit dem Oxyd eines zusammengesetzten Radicals verbunden, dessen andere Oxydationsstufe im Chinin enthalten ist.

Die *Cinchoninsalze* zeichnen sich durch einen sehr bitteren, dem der Chininsalze nicht unähnlichen Geschmack aus. Es gibt sowohl völlig neutrale, als saure Salze. Sie werden, wie die Chininsalze, von oxalsauren, weinsauren und galläpfelsauren Salzen, so wie von Galläpfelinfusion gefällt.

Chlorwasserstoffsaures Cinchonin. Es krystallisirt leicht in glänzenden, sich dendritisch verzweigenden Nadeln. Es schmilzt noch unter + 100°, ist im Wasser und Alkohol leicht, im Aether schwer löslich. Mit dem Quecksilberchlorid bildet es ein unauflösliches, leicht schmelzbares Doppelsalz. Eben so bildet es, nach Duflos, mit dem Platinchlorid ein Doppelsalz, welches beim Vermischen der Lösungen beider Salze niederfällt. Es hat eine blassere Farbe als das entsprechende Chinin-Doppelsalz, bedarf zur Auflösung 500 Th. siedenden Wassers, und scheidet sich beim Erkalten zur Hälfte daraus wieder aus. Im Uebrigen verhält es sich wie das Chininsalz. Es besteht aus 43,48 Cinchonin, 26,80 Platin und 29,20 Chlor (Verlust 0,52) $= \overset{+}{Ci}\, HCl + Pt\, Cl^2$.

Jodwasserstoffsaures Cinchonin. Es ist im Wasser wenig löslich; indessen ist es beim Erkalten einer siedendheiss gesättigten Lösung krystallisirt zu erhalten. Es bildet sowohl mit dem Cyanid als mit dem Chlorid vom Quecksilber käseähnliche Niederschläge, welche, nach Caillot, Doppelsalze sind.

Schwefelsaures Cinchonin: a) Basisches $\overset{+}{Ci}{}^2\ddot{S}$, schiesst in Prismen mit rhombischer Basis und zweiflächiger Zuspitzung, oder mit gerade angesetzter Endfläche an. Es ist in Wasser sehr schwer auflöslich, wovon es, bei gewöhnlicher Temperatur, 54 Th. bedarf. Es braucht 6½ Th. Spiritus von 0,85 und 11½ Th. wasserfreien Alkohols. Im Aether ist es unauflöslich. Ueber + 100° erhitzt, schmilzt es wie Wachs, und bei noch höherer Temperatur wird es erst roth und zersetzt sich darauf. Die Krystalle enthalten 4,865 pCt. Wasser. *b) Neutrales* $\overset{+}{Ci}\,\ddot{\ddot{S}}$, ist in Wasser sehr leicht auflöslich, und schiesst beim Erkalten einer concentrirten Auflösung in grossen

regelmässigen Krystallen an, deren Form ein Octaëder mit rhombischer Basis ist, die man aber gewöhnlich nur segmentförmig angeschossen erhält. Sie lassen sich leicht parallel mit der grösseren Achse spalten, und die Spaltungsfläche ist glatt und glänzend. Bei + 14° bedarf dieses Salz nicht mehr als 0,46 seines Gewichts Wassers zur Auflösung. Es wird von 0,9 Alkohol von 0,85, und von gleichen Theilen wasserfreien Alkohols aufgelöst; aber in Aether ist es unauflöslich. In trockner Luft wird es unklar, und mit Hülfe von Wärme verwittert es, wobei es 15,518 pCt. Wasser verliert. Diese Salze werden, wie die Chininsalze, beim Erhitzen phosphorescirend.

Bei der Bereitung von schwefelsaurem Chinin aus Cinchonin im Grossen erhält man eine nicht krystallisirbare Mutterlauge, welche besonders viel schwefelsaures Cinchonin, gemengt mit saurem phosphorsaurem Kalk von dem zur Reinigung der Auflösung angewandten Beinschwarz, enthält, und ausserdem durch eine, angeblich harzartige, fremde Substanz verunreinigt ist. Zur Abscheidung der letzteren haben Henry und Plisson viele Versuche angestellt. Sie wandten in dieser Absicht verschiedene Arten von Kohle, Thonerdehydrat, Bleioxyd und seine Salze, Zinnoxydul an, aber ganz vergeblich. Aber Gallusinfusion fällte die Basen aus; oxalsaures Ammoniak und Jodkalium bewirkten dasselbe, und bei Behandlung des Niederschlags mit essigsaurem Bleioxyd lösten sich die Basen als essigsaure Salze auf. — Vaillant d. ä. dampft die Mutterlauge bis zur Trockne ab; diese Masse schmilzt er mit ⅓ Terpenthin zusammen und behandelt sie dann mit siedendem Wasser, welches durch Salzsäure sauer gemacht ist, und die Basen auflöst. Alsdann lässt er die so erhaltene hellgelbe Flüssigkeit mit Thierkohle kochen, fällt die Basen durch kaustisches Ammoniak, löst sie in Schwefelsäure und lässt die Salze krystallisiren. Was nicht mit Schwefelsäure krystallisiren will, wird einer neuen Behandlung unterworfen. — Guibourt vermischt die Mutterlauge, deren spec. Gewicht 1,14 ist, mit 1 Th. oder 1⅓ Th. einer Kochsalzlösung von 1,14 spec. Gew.; beim Erhitzen bildet sich ein brauner Absatz; die darüber befindliche Flüssigkeit ist farblos oder sehr wenig gefärbt, und Ammoniak fällt daraus die Basen, nur mit wenig phosphorsaurem Kalk gemengt.

Der

Der braune Niederschlag wird in reinem Wasser aufgelöst, und hierzu dann von der abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit gemischt, bis die überschüssige Säure des in der braunen Flüssigkeit aufgelösten zweifach-schwefelsauren Cinchonins neutralisirt ist. Es bildet sich dann von neuem ein brauner Niederschlag, und es bleibt eine fast farblose Flüssigkeit, woraus Ammoniak reines Cinchonin fällt. Der zweite braune Niederschlag löst sich nicht vollständig in Wasser; was sich aufgelöst hat, kann wie die Mutterlauge behandelt werden. Nach diesem Verfahren bekam Guibourt 6 Drachmen schwefelsaures Cinchonin aus 1 Pfund Mutterlauge; er erhielt aber keine bemerkenswerthe Menge von schwefelsaurem Chinin, während dagegen Henry d. j. und Plisson ausserdem Chinin erhalten zu haben vorgeben.

Unterschwefelsaures Cinchonin erhält man auf gleiche Weise, wie das entsprechende Chininsalz, dem es ähnlich ist.

Salpetersaures Cinchonin verhält sich ganz so wie das Chininsalz; lässt man die abgeschiedenen ölartigen Tropfen unter Wasser anschiessen, so bilden sie rectanguläre, auf die Basis schief aufgesetzte Prismen, woran zwei entsprechende Flächen perlmutterglänzend sind. Es hat Durchgänge, nach denen es sich leicht parallel mit diesen Flächen spalten lässt.

Phosphorsaures Cinchonin verhält sich ähnlich dem salpetersauren. Im Wasser ist es sehr leicht auflöslich.

Arseniksaures Cinchonin ist in Wasser leicht auflöslich und schwer krystallisirt zu bekommen.

Kohlensaures Cinchonin wird durch kohlensaures Alkali niedergeschlagen; reines Cinchonin zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Oxalsaures Cinchonin fällt als ein weisses Pulver nieder. Von kochendem Wasser, von kochendem Alkohol und von überschüssiger Oxalsäure wird es aufgelöst.

Weinsaures Cinchonin ist dem vorhergehenden ähnlich, ist aber etwas leichter auflöslich.

Essigsaures Cinchonin bildet, wenn Essig mit der Base gesättigt wird, eine saure Flüssigkeit, aus welcher beim Abdampfen ein körniges neutrales Salz anschiesst. Beim freiwilligen Verdampfen erhält man eine gummiähnliche Masse, welche das saure Salz ist.

Gallussaures Cinchonin wird aus einer kalten Auflösung niedergeschlagen. Von kochendheissem Wasser wird es aufgelöst, welches beim Erkalten opalisirt, und dann körnige, durchscheinende Krystalle absetzt.

Chinasaures Cinchonin. Aus der syrupdicken Auflösung schiesst es nach einigen Tagen in seidenglänzenden Prismen an. In Wasser ist es sehr löslich; bei + 15° bedarf es davon nur die Hälfte seines Gewichts. Es enthält nach Baup 4 Atome Krystallwasser. Aus der, in der Wärme gesättigten Lösung desselben in Alkohol schiesst beim Erkalten ein glänzendes Salz in kurzen, platten, vier und sechsseitigen, an den Enden schief abgestumpften Prismen an, welche alkalisch reagiren und eine basische Verbindung sind. Die Mutterlauge ist dagegen sauer. Das basische Salz wird leicht vom Wasser aufgelöst, aber aus dieser Lösung krystallisirt bald eine Portion Cinchonin. Die Krystalle dieses Salzes werden allmälig, wiewohl langsam, undurchscheinend.

Sowohl das Cinchonin, als vorzüglich das Chinin, haben in der letzteren Zeit eine grosse Berühmtheit wegen ihrer Anwendung in der Medicin erlangt. Die Erfahrung scheint es entschieden zu haben, dass die Chinarinde diesen Salzbasen ihre specifische Wirksamkeit zu verdanken hat, indem man mit einigen wenigen Granen von den Salzen dieser Basen dasselbe ausrichtet, wie mit mehreren Drachmen der Rinde. Man glaubt gefunden zu haben, dass das Chinin das Cinchonin an Wirksamkeit übertreffe, und im Allgemeinen wendet man vorzugsweise zweifach schwefelsaures Chinin in verwittertem Zustande an. Die Salze dieser Basen sind gegenwärtig so wichtige Arzneimittel geworden, dass der grösste Theil der in den Handel gelangenden Chinarinde zu ihrer Bereitung verwendet wird. Es waren seit der Entdeckung dieser Basen noch nicht sieben Jahre verflossen, als man allein in Paris jährlich 100,000 Unzen ihrer schwefelsauren Salze darstellte. Pelletier und Caventou erhielten im Jahre 1827 für ihre Entdeckung von der Academie der Wissenschaften in Paris den für die Vervollkommnung der Heilkunde gestifteten Montyon'schen Preis.

Der bedeutende Handel mit diesen Arzneimitteln und ihr hoher Preis haben zu vielerlei Verfälschungsversuchen Anlass

gegeben. Man hat sie mit Borsäure, Margarinsäure, Zucker, Mannazucker, Gyps vermischt gefunden. Beim Einäschern einer Portion des Salzes auf einem Platinblech sind Borsäure und Gyps leicht zu entdecken. Die Gegenwart von Zucker oder von Margarinsäure gibt sich ebenfalls durch die Verbrennung des Salzes zu erkennen, indem sich dann der diesen Körpern eigenthümliche Geruch verbreitet. Die Margarinsäure kann auch durch kaustisches Alkali ausgezogen und dann durch eine Säure wieder gefällt werden. Zucker und Mannazucker werden von einer geringen Menge Wassers ausgezogen und bleiben beim Verdunsten zurück. Da das Chininsalz theurer ist als Cinchoninsalz, so kann ersteres mit letzterem vermengt vorkommen. Um dies zu entdecken, zersetzt man das Salz durch kaustisches Ammoniak und löst die abgeschiedene Base in Aether auf, welcher das Cinchonin ungelöst lässt.

Aricin.

Diese Pflanzenbasis ist von Pelletier und Corriol bei der Untersuchung derjenigen Chinarinde entdeckt worden, welche den Namen *China de cusco* erhalten hat, und welche auch Arica-Rinde genannt wird, und es wird daraus diese Basis auf ganz gleiche Weise ausgezogen, wie Cinchonin und Chinin aus der Chinarinde. Das Aricin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in weissen, glänzenden durchscheinenden Nadeln, ist anfangs ohne Geschmack, entwickelt aber allmälig einen bitteren, wärmenden, herben Geschmack; es wird in der Luft nicht verändert, schmilzt leicht, ist nicht flüchtig, sondern wird durch Hitze zersetzt, ist unlöslich im Wasser, wird von Alkohol leichter als Cinchonin gelöst; auch wird es von Aether gelöst, wodurch es sich von Cinchonin unterscheidet. Von concentrirter Salpetersäure wird es grün gefärbt, mit einer sehr verdünnten Säure verbindet es sich aber zu einem Salze. Pelletier hat es folgendermaasen zusammengesetzt gefunden:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	71,0	—	20	—	70,93
Wasserstoff	7,0	—	24	—	6,95
Stickstoff	8,0	—	2	—	8,21
Sauerstoff	14,0	—	3	—	13,96

Sein Atomgewicht würde hiernach 2155,546 sein, was aber nicht durch die Analyse irgend eines Aricinsalzes bestätigt ist. Pelletier gibt an, dass diese Zusammensetzung den 3ten Oxydationsgrad des Radicals des Chinins und Cinchonins vorstelle. Die rationelle Formel dafür würde $NH^3 + C^{20}H^{18}O^3$ sein; woraus hervorgeht, dass diese drei Salzbasen ein und denselben Kohlenwasserstoff mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff verbunden enthalten. Inzwischen scheint die Analyse noch nicht zur völligen Zuverlässigkeit gebracht worden zu sein. Das Symbol ist $\overset{+}{Ar}$.

Die Aricinsalze schmecken bitter, lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. Das *neutrale schwefelsaure Aricin* bildet beim Abdunsten zur Trockne eine hornartige, durchscheinende Masse, ohne Krystalle. Eine concentrirte warme Lösung davon erstarrt während der Abkühlung zu einer zitternden Gelée. Dagegen wird es aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in Alkohol beim Erkalten in Krystallen erhalten. Das *saure schwefelsaure Aricin* krystallisirt in Nadeln und wird nicht gelatinös. Andere Aricinsalze sind noch nicht beschrieben. Auch ist es unbekannt, ob diese Pflanzenbasis in Betreff ihrer medicinischen Wirkungen den vorhergehenden ähnlich ist.

Veratrin.

Diese Salzbasis wurde von Pelletier und Caventou und zu gleicher Zeit von Meissner entdeckt. Sie findet sich im Samen von *Veratrum Sabadilla* (Sabadillsamen) und in der Wurzel von *Veratrum album* (weisse Nieswurzel). Sie ist darin hauptsächlich verbunden mit Galläpfelsäure.

Um das Veratrin darzustellen, verfährt man nach Vasmer am besten auf folgende Weise: Die Sabadillsamen werden mit Wasser, welches eine Unze Schwefelsäure auf jedes Pfund Samen enthält, ausgezogen, worauf neues Wasser mit nur der Hälfte von Schwefelsäure angewandt wird. Die filtrirte Flüssigkeit ist weingelb, sie wird genau mit kohlensaurem Alkali gesättigt und bis zur Extractdicke abgedunstet. Die Menge der angewandten Säure bewirkt, dass das Gemisch nicht so schleimig wird, wie es ohnedies geschieht, und dass durch sie der meiste Extractivstoff ungelöst zurückbleibt. Das noch warme Extract wird mit Alkohol

übergossen und damit ausgezogen. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, und aus dieser Lösung das Veratrin durch kohlensaures Natron gefällt, welches so lange zugesetzt wird, als noch Fällung entsteht, was noch lange nachher erfolgt, nachdem die Flüssigkeit alkalisch zu reagiren anfängt. Das gefällte Veratrin wird gewaschen, noch einmal in saurem Wasser aufgelöst und wieder gefällt, um es rein zu erhalten. 10 Pfund Samen geben auf diese Weise 3 bis 4 Drachmen Veratrin. Vasmer gibt an, dass wenn die Flüssigkeit nicht bis zur Extractdicke abgeraucht werde, bevor daraus das Veratrin gefällt würde, man nur halb so viel davon erhalte. — Nach Couërbe wird das Veratrin auf folgende Weise rein erhalten: Man bereitet aus dem Samen ein Extract mit kochendem Alkohol. Dieses Extract wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und die Lösung mit Blutlaugekohle behandelt, worauf daraus das Veratrin mit Alkali ausgefällt wird. Auf diese Weise gibt 1 Pfund Samen 72 Gran Veratrin. Aber das so erhaltene Veratrin ist noch nicht rein, sondern es enthält noch eine andere Pflanzenbase, das Sabadillin, welches krystallisirt erhalten werden kann, eine Pflanzenbase, welche nicht krystallisirt, und ausserdem 2 nicht basische Substanzen. Um das Veratrin hiervon zu befreien, wird es wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und diese Lösung mit Salpetersäure versetzt, so lange dadurch noch ein schwarzer pechähnlicher Niederschlag gebildet wird. Die hierbei gefällte schwarze Substanz ist nicht weiter untersucht worden. Die Lösung wird dann filtrirt, und mit einer sehr verdünnten Kalilauge gefällt, der Niederschlag wohl gewaschen, getrocknet und in wasserfreiem Alkohol aufgelöst. Beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibt eine gelbliche harzähnliche Masse, welche mit Wasser ausgekocht wird, wobei das Veratrin und eine nicht basische Substanz ungelöst zurückbleiben, während die beiden andern Basen von dem Wasser aufgenommen werden. Das Veratrin wird aus dem ungelösten Rückstande mittelst Aether ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten dasselbe als eine beinahe farbenlose, harzähnliche, harte und spröde Masse hinterlässt. Das so erhaltene Veratrin hat folgende Eigenschaften: Sein Geschmack ist scharf und brennend, aber nicht bitter. Es ist

ohne Geruch, aber sein Staub erregt in der Nase ein heftiges Niesen, welches leicht gefährlich werden kann. Es reagirt alkalisch, schmilzt bei + 115° und kann, nach Merk, bei vorsichtig geleiteter Hitze, vollkommen sublimirt werden. Ein solches Veratrin wurde bei Vasmer's und Couërbe's Versuchen erhalten; mit mehreren anderen fremden Substanzen untermischt, schmilzt es bei + 50° und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden, gelblichen Masse. Es wird nicht von kaltem Wasser aufgelöst; von kochendem Wasser bedarf es 1000 Theile zur Auflösung. Alkohol löst es, weit weniger aber der Aether, so wie auch unter Beihülfe von Wärme das Terpentinöl.

Die Zusammensetzung des Veratrins ist von Pelletier und Dumas ausgemittelt. Sie fanden es zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 66,75, Wasserstoff 8,54, Stickstoff 5,04 und Sauerstoff 19,60, was, zu einer solchen Anzahl von ganzen Atomen reducirt, die seiner geringen Sättigungscapacität entspricht, ausmacht: Kohlenstoff 44, Wasserstoff 70, Stickstoff 3 und Sauerstoff 10. Ein Atom wiegt dann 5054,7, und das Gewicht von einem Atom Schwefelsäure erfordert zur Sättigung das Gewicht von 1½ Atom Veratrin, wobei der Sauerstoff der Base 5 Mal der der Säure wird.

Nach Couërbe's Analyse besteht das Veratrin aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	71,48	—	34	—	71,247
Wasserstoff	7,67	—	43	—	7,570
Stickstoff	5,43	—	2	—	4,850
Sauerstoff	16,42	—	6	—	16,394

Das hiernach berechnete Atomgewicht ist 3644,48. Nach einer Analyse des schwefelsauren Veratrins fiel es nur zu 3418,18 aus; aber dieser Unterschied kann durch einen Gehalt von 2 Atomen Wasser in dem Salze bedingt sein. Die rationelle Formel des Veratrins wird dann $NH^3 + C^{34} H^{37} O^6$, und sein Symbol $\overset{+}{Ve}$. Man kann mit Sicherheit annehmen, dass das, was Pelletier und Dumas analysirt haben, ein Gemisch von mehreren Substanzen gewesen ist.

Die *Veratrinsalze* haben einen scharfen und brennenden Geschmack. In concentrirten Auflösungen können sie so neutral erhalten werden, dass sie das Lackmuspapier nicht

röthen; aber durch Verdünnung verlieren sie diese vollständige Neutralität. Diese Salze können nicht krystallisiren, sie trocknen zu gummiähnlichen Massen ein, wenn sie aus unreinem Veratrin bereitet worden sind; nach der von Couërbe angegebenen Reinigungsmethode wird sowohl das schwefelsaure als auch das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt erhalten. Das *chlorwasserstoffsaure Veratrin* schiesst in kurzen Nadeln an, welche sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich sind. *Schwefelsaures Veratrin;* die Base wird von verdünnter Schwefelsäure nicht eher aufgelöst, als bis Wärme angewandt wird. Während dem Abdunsten der Lösung schiesst das Salz in langen, schmalen und dem Anschein nach vierseitigen Nadeln an. Es enthält Krystallwasser, wovon zwei Atome beim Schmelzen fortgehen. Wird Veratrin mit rauchender Schwefelsäure behandelt, so wird es, nach Vasmer, schön roth, und dieses ist so intensiv, dass eine Lösung, welche nur 1/5000 Veratrins enthält, eine Amethystfarbe annimmt, wenn man davon einige Tropfen zu der Säure mischt. Enthält die Flüssigkeit 1/500 Veratrins, so wird sie dunkelroth. Die Farbe verschwindet beim Verdünnen mit Wasser. Von der Salpetersäure wird das Veratrin zuerst roth und hierauf gelb.

Das Veratrin ist in seinen Wirkungen dem Strychnin und Brucin darin ähnlich, dass es in grossen Gaben Tetanus erzeugt und tödtet. In geringerer Menge bewirkt es verschiedene, eigenthümliche Symptome; so bringt es, in die Nase als Pulver eingeathmet oder als aufgelöstes Salz eingesprützt, das heftigste Niesen hervor; im Munde erregt es einen häufigen Speichelfluss, und in den Magen und die Gedärme gebracht, bewirkt es zugleich Erbrechen und Durchfall. Die Heilkunde möchte gleichwohl in Zukunft aus diesen Wirkungen Vortheil ziehen können.

Sabadillin.

Diese Salzbasis, welche wahrscheinlich der Substanz beigemischt ist, die man im Anfange für Veratrin ansah, wurde zuerst von Couërbe auf die beim Veratrin angeführte Weise abgeschieden. Sie wird nämlich erhalten, wenn das aus der Schwefelsäure (pag. 325) gefällte Veratrin mit Was-

ser ausgekocht wird, worin sie sich auflöst. Die auf diese Weise erhaltene Lösung setzt beim Erkalten Krystalle ab, die eine schwach rosenrothe Farbe haben, die Flüssigkeit enthält nachher wenig mehr davon. Wir kommen weiter unten auf dieselbe zurück. Das Sabadillin bildet sternförmige Krystalle, die aus concentrisch vereinigten, sechsseitigen Prismen zu bestehen scheinen. In reinem Zustande ist es farblos (wie es von dem rothen Farbstoff gereinigt wird, ist nicht angegeben) und hat einen ganz unerträglich scharfen Geschmack. Schmilzt bei +200° zu einer braunen harzähnlichen Masse. In höherer Temperatur sich zersetzend. Löslich in kochendheissem Wasser, woraus es sich beim Erkalten absetzt; jedoch weniger vollständig aus einer Lösung in reinem Wasser, als aus der Lösung, woraus es sich zuerst absetzt. In Alkohol sehr leicht löslich, woraus es aber nie krystallisirt zu erhalten ist. In Aether unlöslich. Reagirt stark alkalisch und gibt mit Säuren krystallisirende Salze. Concentrirte Säuren zersetzen dasselbe. 100 Theile Sabadillin werden von 19 Theilen Schwefelsäure gesättigt. Beim Schmelzen verliert es 9,53 Procent Wasser.

Das geschmolzene Sabadillin gab bei der Analyse:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	64,18	—	20	—	64,55
Stickstoff	7,95	—	2	—	7,50
Wasserstoff	6,88	—	26	—	6,85
Sauerstoff	20,99	—	5	—	21,10

Das Atomgewicht ist nach dieser Analyse 2368,036, nach der Analyse des schwefelsauren Salzes aber 2637,684.

Aus der Flüssigkeit, woraus das Sabadillin angeschossen ist, scheiden sich beim weiteren Abdampfen ölartige Tropfen ab, und es bleibt zuletzt eine braune, harzähnliche Substanz zurück; dieser gibt Couërbe den unpassenden Namen *Resinigomme*, den er hernach mit *Monohydrate de Sabadilline* variirt. Diese Substanz ist rothbraun, in trockener Form spröde, in Wasser löslich, alkalisch reagirend, scharf schmekkend; sie bildet mit Säuren Salze, die nicht krystallisiren; von Alkali wird sie daraus gefällt. In Alkohol löslich, wenig löslich in Aether. Bei der Analyse wurde sie aus $C^{20}H^{28}N^{2}O^{6}$ zusammengesetzt gefunden, d. h. sie würde die Bestandtheile in derselben Atomzahl wie das geschmol-

zene Sabadillin enthalten, nur mit Hinzufügung von 1 Atom Wassers, woher der Name *Monohydrat*. Gleichwohl hatte er gefunden, dass sich beim Schmelzen aus diesem sogenannten Monohydrat kein Wasser abscheiden liess, selbst nicht im luftleeren Raum, und dass die von Säuren damit gebildeten Verbindungen in keiner Weise den von der Base selbst gebildeten Salzen glichen. Dass dieser Körper eine der anderen Basen in einem unreinen Zustand sein könne, scheint ihm nicht eingefallen zu sein.

Endlich habe ich noch der letzten, aus dem Sabadillsamen ausgezogenen Substanz zu erwähnen, nämlich derjenigen, die nach der Behandlung des unreinen Veratrins mit Wasser und nachher mit Aether zurückblieb. Er gibt ihr den unpassenden Namen Veratrin, indem die französische männliche Endigung sie vom Veratrine unterscheiden solle. Es ist ein brauner, harter, harzähnlicher Körper, löslich in Alkohol und Säuren, welche letztere davon nicht neutralisirt werden. Nach einer Analyse, der jede Controlle mangelt, und die also ganz werthlos ist, besteht es aus $C^{14}H^{18}NO^{3}$.

Colchicin.

Diese Pflanzenbase wurde zwar von Pelletier und Caventou entdeckt, aber diese hielten sie für identisch mit Veratrin. Erst neuerlich zeigten Geiger und Hess, dass sie eine eigenthümliche Pflanzenbase sei. Sie findet sich in *Colchicum autumnale*, wahrscheinlich auch in anderen Species von *Colchicum*.

Man bereitet sie nach Geiger's Vorschrift aus dem Samen dieser Pflanze, indem man diesen zu Pulver zerstösst, in der Wärme mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure auszieht, und hierauf die saure Flüssigkeit, zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure, mit Kalkhydrat versetzt; dann filtrirt man die Flüssigkeit, scheidet daraus den Ueberschuss von Kalkerde mit ganz wenig Schwefelsäure und destillirt davon den Alkohol wieder ab. Der Rückstand wird mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss vermischt, das Magma auf ein vielfach doppeltes Filtrum gelegt, zwischen neuem Filtrirpapier gepresst, getrocknet, mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, die erhaltene Lösung mit Blutlaugen-

kohle entfärbt, und in sehr gelinder Wärme verdunstet. Ist das Colchicin noch nicht farblos, so muss es auf's Neue in wasserfreiem Alkohol gelöst und mit Blutlaugenkohle behandelt werden, oder man löst es in verdünnter Schwefelsäure, fällt es daraus mit Kalkhydrat im Ueberschuss, und zieht es dann mit Aether aus. Die Lösung des farblosen Colchicin in Alkohol wird, mit ein wenig Wasser versetzt, der freiwilligen Verdunstung überlassen, während der es anschiesst. Das Colchicin ist dabei so löslich in Wasser, dass man vermeiden muss, es aus einer Lösung in Wasser mittelst Alkali zu fällen, weil es bei Anwendung von viel Wasser in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt.

Nach einer gleichen Operationsmethode kann man das Colchicin sowohl aus den frischen Blumen, wie auch aus den im Juli ausgegrabenen frischen Wurzeln ausziehen.

Das so erhaltene Colchicin hat folgende Eigenschaften: Es schiesst aus der mit Wasser vermischten Lösung in Alkohol in farblosen Prismen und Nadeln an. Wird seine Lösung in Alkohol oder Aether verdunstet, so hinterbleibt es als eine durchscheinende firnissartige Substanz. Es schmeckt bitter und scharf, aber nicht, wie Veratrin, brennend. Es ist ohne Geruch und bewirkt kein Niesen. Seine alkalische Reaction ist nicht stark, doch stellt es die blaue Farbe auf geröthetem Lackmuspapier wieder her. Bei gelinder Erhitzung schmilzt es, kann nicht verflüchtigt werden, verbrennt mit klarer Flamme und lässt dabei Kohle zurück, welche schwer in Asche verwandelt wird. Im Wasser ist es ziemlich leicht löslich, wodurch es sich bestimmt von Veratrin unterscheidet. Es wird leicht von Alkohol und Aether aufgelöst. Seine Lösung in Wasser wird durch Jodtinktur kermesbraun getrübt, von Platinchlorid gelb und von Galläpfelinfusion weiss gefällt. Im Uebrigen bringt das Colchicin folgende Reactionen hervor: Concentrirte Schwefelsäure färbt es gelbbraun, concentrirte Salpetersäure dunkelviolett oder blau, welche Farbe schnell ins Olivengrüne und Gelbe übergeht. Die Zusammensetzung des Colchicins ist nicht untersucht worden. Sein Atom scheint ziemlich leicht zu sein.

Das Colchicin gibt mit den Säuren neutrale Salze, welche bitter und scharf schmecken. Einige derselben, wie z. B.

das schwefelsaure Salz, werden krystallisirt erhalten. Sie lösen sicht leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösung derselben verhält sich zur Jodtinktur und Galläpfelinfusion, wie die Lösung der Base im Wasser, Platinchlorid aber wird von den Salzen nicht gefällt. Verdünnte Lösungen der Colchicinsalze werden gar nicht durch die Alkalien gefällt.

Das Colchicin und seine Salze bringen in geringer Dosis Erbrechen und Purgiren hervor, und wirken in grösserer Dosis giftig. Es zeigt gegen gewisse Gichtkrankheiten eine ausgezeichnete Wirksamkeit, woraus sich der Gebrauch von *Colchicum autumnale* gegen diese Krankheit herleitet.

Delphinin.

Dasselbe wurde zu gleicher Zeit von Lassaigne und Feneulle in Frankreich und von Brandes in Deutschland entdeckt. Es findet sich als äpfelsaures Salz in dem Samen von *Delphinium Staphisagria* (Stephanskörner).

Das Delphinin erhält man ganz leicht aus diesen Samen, indem man sie mit Wasser digerirt, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, die saure Flüssigkeit darauf mit Alkali oder Magnesia fällt, und den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Alkohol kocht, welcher das Delphinin auszieht. Es kann vollkommen von fremden färbenden Stoffen befreit werden, wenn es als Salz mit Blutlaugenkohle gekocht, und dann mit kaustischem Ammoniak ausgefällt wird, wobei es, ähnlich der frisch gefällten Thonerde, gelatinös niederfällt. Durch Abdampfen aus seiner Auflösung in Alkohol erhalten, hat es das Ansehen eines krystallinischen Pulvers, welches beim Trocknen undurchsichtig wird. Nach dem Trocknen des gelatinösen Niederschlags bildet es ein weisses Pulver von unangenehmem, bitterem Geschmack, reagirt auf geröthetes Lackmuspapier schwach alkalisch, schmilzt ganz leicht wie Wachs, und bildet nach dem Erstarren eine harzähnliche Masse. Mit Wasser soll es in geringem Grade verflüchtigt werden können, denn Brandes fand es in dem über Stephanskörnern destillirten Wasser. Es ist in Wasser fast unauflöslich, welches jedoch den Geschmack davon annimmt; aber in Alkohol und in Aether löst es sich sehr leicht auf. Aus diesen kochendheiss gesättig-

ten Auflösungen schlägt es sich beim Erkalten in Flocken nieder. Es wird sowohl von fetten als flüchtigen Oelen aufgelöst.

Couërbe hat eine andere Bereitungsmethode für diese Pflanzenbase angegeben, und die nach seiner Methode dargestellte Base ist gewiss weniger mit fremden Substanzen verunreinigt, als die auf die vorhergehende Weise dargestellte, und hat wahrscheinlich auch von dieser abweichende Eigenschaften. Die Samen von Delphinium Staphisagria, welche grau oder höchstens bräunlich, nicht schwarz sind, welche letztere nur wenig enthalten, werden zuerst mit kochendem Alkohol extrahirt und das Alkoholextract, nachdem man den Alkohol abdestillirt hat, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt; die filtrirte saure Lösung wird mit Alkali gefällt, der Niederschlag nach dem Trocknen in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und abgedampft, worauf das Delphinin in dem Zustand von Reinheit zurückbleibt, worin man es gewöhnlich im Handel findet. 1 Franz. Pfund Samen gibt 55 bis 60 Gran von solchem Delphinin. Es wird in mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser aufgelöst, filtrirt und tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, welche daraus eine dunkelbraune oder röthliche, zuweilen auch schwarze Substanz niederschlägt, wobei die Farbe der Auflösung grösstentheils verschwindet. Nach 24 Stunden ist der Niederschlag auf dem Boden des Gefässes zusammengegangen, und die klare Flüssigkeit kann abgegossen werden. Sie wird mit einer verdünnten Kalilösung gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen, getrocknet, in wasserfreiem Alkohol gelöst, filtrirt und abgedampft, worauf eine harzähnliche, schwach gelbliche, stark alkalische Masse zurückbleibt, die, im Fall ihr noch etwas Salpeter anhängen könnte, mit etwas Wasser abgespült wird. Das so erhaltene Delphinin, welches nun reiner ist, als dasjenige, welches man früher kannte, ist gleichwohl ein Gemenge von zwei verschiedenen Körpern, die durch Aether von einander getrennt werden können. Dieser löst das eigentliche Delphinin auf, und lässt eine andere Substanz zurück, die Couërbe *Staphisain* nennt.

Das auf diese Weise dargestellte Delphinin ist schwach gelblich, harzähnlich, aber sein Pulver ist fast weiss. Es

schmeckt äusserst brennend und hinterlässt im Schlunde lange einen Nachgeschmack. Es kann nicht krystallisirt erhalten werden. Schmilzt bei + 120°; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Von Chlor wird es nicht bei gewöhnlicher Lufttemperatur angegriffen; aber bei + 150° ungefähr wird es zersetzt, indem es zuerst grün und dann dunkelbraun wird, während sich zugleich Salzsäure entwickelt. Bei den durch Chlor hervorgebrachten weiteren Veränderungen soll sich blos der Wasserstoffgehalt ändern, die relativen Quantitäten des Kohlenstoffs und Stickstoffs aber unverändert bleiben. Die braune Masse enthält dreierlei Substanzen, in denen allen das Verhältniss vom Stickstoff und Kohlenstoff dasselbe ist (indem sie nämlich 1 Volumen Stickgas gegen 15 Volumen Kohlensäuregas geben).

Bei Untersuchung des Atomgewichts des Delphinins wurde bei einem Versuch gefunden, dass 150 Theile 20 Th. Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt hatten, was ein Atomgewicht = 2627,8 gibt, und bei einem anderen Versuch hatten 271 Theile 48 Theile Gas absorbirt, was 1 Atomgewicht = 2569,76 gibt. Der Verbrennungsversuch gab:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	76,69	—	27	—	77,03
Stickstoff	5,93	—	2	—	6,61
Wasserstoff	8,89	—	38	—	8,86
Sauerstoff	7,49	—	2	—	7,50

Hiernach wird das Atomgewicht 2647,982. Die rationelle Formel für das Delphinin ist $NH^3 + C^{27} H^{32} O^2$.

Das *Staphisain* ist ein fester, nicht krystallisirter, schwach gelb gefärbter, erst bei + 200° schmelzender Körper. Es ist fast unlöslich in Wasser, welches einige Tausendtheile davon aufnimmt und dadurch einen scharfen Geschmack bekommt. Ob es alkalisch reagire, ist nicht angegeben; es ist löslich in Säuren, die aber nicht davon neutralisirt werden. Warme Salpetersäure verwandelt dasselbe in einen bitteren, sauren, harzartigen Körper. Chlor verändert seine Zusammensetzung bei + 150°, und zerstört seinen scharfen Geschmack. Zufolge eines Verbrennungsversuchs soll es zusammengesetzt sein aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	73,566	—	16	—	73,89
Stickstoff	5,779	—	1	—	5,67
Wasserstoff	8,709	—	23	—	8,35
Sauerstoff	11,946	—	2	—	12,09

Diese Substanz mag wohl nichts anderes sein, als ein durch irgend eine fremde Materie verunreinigtes Delphinin.

Mit den Säuren bildet das Delphinin neutrale Salze, die einen bitteren und scharfen Geschmack haben, indessen nicht so untersucht sind, dass sich darüber im Einzelnen etwas sagen liesse. Feneulle gibt an, dass das Delphinin sowohl saure, als neutrale und selbst auch basische Salze bilde. So fand er mit Schwefelsäure ein neutrales Salz, worin 100 Th. Delphinin von 3,116 Th. Schwefelsäure gesättigt werden, und ein anderes basisches, worin es nur halb so viel aufnahm. *Schwefelsaures* und *essigsaures Delphinin* bilden nach dem Abdampfen ein hartes, durchscheinendes Gummi. *Salpetersaures Delphinin* wird beim Abdampfen gelb und gibt eine zerfliessliche Salzmasse. *Chlorwasserstoffsaures Delphinin* ist ebenfalls deliquescent. *Oxalsaures Delphinin* bildet weisse Blättchen.

Emetin.

Diese Salzbasis wurde von Pelletier in der Ipecacuanha-Wurzel entdeckt, nachdem er indessen, vor Entdeckung der vegetabilischen Salzbasen, in Gemeinschaft mit Magendie, aus dieser Wurzel eine emetinhaltige Substanz abgeschieden hatte, welcher sie anfangs diesen Namen gaben. Das Emetin findet sich in den verschiedenen Arten von Wurzeln, die im Droguerichandel unter dem Namen Ipecacuanha vorkommen, und die von *Cephaëlis emetica, callicocca, ipecacuanha* und *Viola emetica* abstammen.

Das Emetin wird, nach Pelletier's Vorschrift, auf folgende Art ausgezogen: Die Wurzel wird gepulvert, zuerst mit Aether extrahirt, welcher ein riechendes Fett aufnimmt, und hierauf mit kochendem Alkohol. Die letztere Auflösung wird abfiltrirt, mit etwas Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt, worauf der mit etwas mehr Wasser

vermischte Rückstand von einem abgesetzten fetten Stoff abfiltrirt, und dann mit gebrannter Magnesia gekocht wird, welche das Emetin ausfällt; nach dem Auswaschen mit etwas abgekühltem Wasser wird aus dem getrockneten Niederschlag das Emetin mit Alkohol ausgezogen, welcher nach dem Verdampfen dasselbe noch etwas gefärbt zurücklässt. Es wird in einer Säure aufgelöst, mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt und niedergeschlagen, wodurch man es rein erhält. Es verdient hierbei erwähnt zu werden, dass, bei Bereitung des Emetins im Grossen zu pharmaceutischem Behuf, die Waschwsser aufbewahrt und abgedampft werden müssen, weil sie noch eine Portion Emetin enthalten.

Bei dieser Bereitungsart bleibt noch die Verbesserung zu machen übrig, den Aether und Alkohol zur Ausziehung der Wurzel zu entbehren, und dieselbe, wie bei den vorhergehenden Substanzen, mit saurem Wasser zu behandeln. Bei einem von mir angestellten Versuche löste die verdünnte Schwefelsäure Emetin und Stärke auf, welche letztere dabei ihre Kleisterform verliert; das Emetin konnte nachher durch Magnesia gefällt werden. Indessen habe ich den Versuch nicht in der Art gemacht, dass zu entscheiden war, ob diese Methode der anderen vorzuziehen sei.

Das Emetin erhält man selten vollkommen weiss; es zieht etwas in's Gelbe, und färbt sich noch mehr in Berührung mit der Luft. Es stellt die blaue Farbe auf geröthetem Lackmuspapier wieder her. Es hat einen sehr schwachen bitteren Geschmack und keinen Geruch. In kaltem Wasser ist es schwer auflöslich, auflöslicher in warmem. Es ist ausgezeichnet leicht schmelzbar, und wird schon bei einer noch nicht ganz bis + 50° gehenden Temperatur flüssig. In Alkohol ist es sehr leicht auflöslich, in Aether und in Oelen aber fast ganz unauflöslich. Es sättigt die Säuren, wiewohl seine Salze noch schwach sauer reagiren. Keines seiner Salze wird krystallisirt erhalten, sondern sie geben beim Abdampfen gummiähnliche Massen, in welchen man bisweilen nur Spuren von Krystallisation bemerkt. Von concentrirter Salpetersäure wird es zuerst in einen gelben, harzartigen, bitteren Stoff, und hierauf in Oxalsäure zersetzt; aber mit verdünnter Säure gibt es ein Salz. Mit Oxalsäure und Weinsäure bildet es auflösliche Salze, aber Galläpfelsäure und

Galläpfelinfusion fällen dasselbe mit weisser Farbe. Seine auflöslichen Salze werden nicht durch basisch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, zum Beweis, dass das Emetin nicht von dem in Bleiessig überschüssigen Bleioxyd ausgefällt werden kann.

Die Zusammensetzung des Emetins ist von Pelletier und Dumas bestimmt worden; der Versuch wurde mit Emetin aus der Wurzel von *Cephaëlis emetica* angestellt. Es besteht: aus Kohlenstoff 64,57, Wasserstoff 7,77, Stickstoff 4,30 und Sauerstoff 22,95; was, zur nächsten Anzahl ganzer Atome reducirt, beträgt: Kohlenstoff 37, Wasserstoff 54, Stickstoff 2 und Sauerstoff 10. Das Atom wiegt dann 4342,13. Dies hat nicht controlirt werden können, da bis jetzt die Sättigungscapacität des Emetins nicht untersucht werden konnte.

Das Emetin hat seinen Namen vom griechischen εμεω, ich erbreche, weil es in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, innerlich genommen, Erbrechen zu erregen, wozu bisweilen 1/16 Gran schon hinreichend ist. Die brechenerregende Kraft der Ipecacuanha beruht also gänzlich auf dieser Salzbasis. Wahrscheinlich wird das Emetin künftig als Salz statt der Wurzel allgemein angewendet, da die Emetinsalze viel leichter zu nehmen sind, und man damit den Grad von Wirkung, welchen man erhalten will, viel mehr in der Gewalt hat. In Frankreich hat man schon damit angefangen, wo im Codex medicamentarius, unter dem Namen *Emetina*, eine zerfliessliche Substanz aufgenommen ist, welche dadurch gewonnen wird, dass das zuvor erwähnte Alkohol-Extract der Brechwurzel mit Wasser ausgezogen, und, nach Sättigung der freien Säure mit etwas kohlensaurer Talkerde (*Magnesia alba*), filtrirt und zur Trockne abgedampft wird. Die Franzosen nennen dieses emetinhaltige Extract *gefärbtes Emetin* (*Emétine colorée*).

Solanin.

Das Solanin wurde von Desfosses in den Beeren vom schwarzen Nachtschatten (*Solanum nigrum*) entdeckt. Man hat es nachher auch in den Beeren von *Solanum verbascifolium*, in den Stengeln, Blättern und Beeren von *Solanum dulcamara*

dulcamara, und selbst auch von *tuberosum* (Kartoffeln) gefunden. Man erhält es, wenn der ausgepresste Saft der reifen Beeren filtrirt und mit kaustischem Ammoniak gefällt wird. Aus unreifen Beeren erhält man es wohl auch, es ist aber dann durch den schwer abscheidbaren, grünen Farbstoff verunreinigt. Der Niederschlag, welcher graulich ist, wird wohl gewaschen und getrocknet, und darauf in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus sich das Solanin beim langsamen Abdampfen als ein weisses Pulver absetzt, das etwas perlmutterartiges in seinem Ansehen hat.

Nach Henry wird es aus den pulverisirten Stengeln von *Solanum dulcamara* auf die Weise erhalten, dass das Pulver mit Alkohol von 0,865 specif. Gew., dem man $\frac{1}{34}$ seines Gewichts Schwefelsäure beigemischt hat, ausgezogen wird. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Kalkhydrat übersättigt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, und das, was Wasser ungelöst zurücklässt, wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, worauf das Solanin daraus mit Alkali als eine gelatinöse Substanz ausgefällt wird, die man mit kaltem Wasser auswäscht, in Alkohol löst, mit Blutlaugenkohle entfärbt, wenn es nöthig ist, und dann verdunsten lässt.

Aus den gegen das Frühjahr sich bildenden Kartoffelkeimen zieht man das Solanin, nach Otto, mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällt die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, filtrirt, scheidet das Solanin und Bleioxyd mit Kalkhydrat ab, und extrahirt den Niederschlag nach dem Trocknen mit 80-procentigem Alkohol. Nach dem Abdestilliren des letzteren bleibt das Solanin zurück.

Das Solanin hat einen schwach bitteren und ekelhaften Geschmack. Bei etwas über + 100° schmilzt es, und bildet, nach dem Erkalten und Erstarren, eine citrongelbe Masse. Auf geröthetes Lackmuspapier reagirt es alkalisch, nicht aber auf die Farbe von Curcuma. In kaltem Wasser ist es unauflöslich, und von kochendem bedarf es 8000 Th. In Alkohol löst es sich leicht auf; nur wenig in Aether. In Oelen ist es unauflöslich.

Seine Zusammensetzung ist von Blanchet untersucht worden; nach ihm besteht es aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	62,11	—	84	—	62,29
Wasserstoff	8,92	—	146	—	8,84
Stickstoff	1,64	—	2	—	1,72
Sauerstoff	27,33	—	28	—	27,15

Sein Atomgewicht ist hiernach 10308,67. Durch Sättigung mit Salzsäuregas wurde das Atomgewicht zu 10763 gefunden. Es ist also eines der höchsten. Seine rationelle Formel würde $NH^3 + C^{84} H^{146} O^{28}$ sein; allein dies macht vielleicht im letzten Glied 2 oder 3 Atome vom Oxyd aus. Sein Symbol ist $\overset{+}{So}$.

Mit den Säuren gibt es völlig neutrale, bitter schmeckende Salze. Schwefelsaures, salpetersaures, essigsaures und chlorwasserstoffsaures Solanin trocknen alle zu gummiähnlichen Massen ein, die sich leicht pulvern lassen.

Solanin soll, aus Versuchen an einer Katze zu schliessen, zugleich emetisch in hohem Grade und hierauf schlafmachend wirken. Bei Hunden hat man seine emetische Wirkung bestätigt gefunden, nicht aber seine schlafmachende. In grösserer Dosis scheint es giftig zu sein. Wahrscheinlich hat es Theil an der Wirksamkeit der Dulcamara.

Corydalin.

Diese Pflanzenbase findet sich in der Wurzel von *Corydalis bulbosa* und *C. fabacea*, worin sie von Wackenroder entdeckt worden ist. Um sie daraus auszuziehen, verwandelt man die Wurzel in ein gröbliches Pulver, und lässt dieses einige Tage im Wasser maceriren; man erhält dann eine dunkelroth gefärbte Infusion, welche das Lackmuspapier röthet. Man filtrirt und vermischt sie mit soviel Alkali, dass sie schwach alkalisch wird; dabei bildet sich ein reichlicher grau gefärbter Niederschlag, den man auf einem Filter sammelt. Die rückständige Wurzel unterwirft man einer neuen Maceration mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, wodurch eine neue Portion Corydalin ausgezogen wird, das man mit Alkali ausfällt, aber in der Art, dass man das, was zuerst gefällt wird, nicht mit dem Folgenden mischt, weil es schwieriger zu reinigen ist. Man trocknet den Niederschlag und kocht ihn mit Alkohol aus, bis dieser nichts mehr auflöst, worauf die erhal-

tene Lösung durch Destillation vom grössten Theile des Alkohols befreit wird. Bisweilen scheidet sich aus der rückständigen Flüssigkeit beim Erkalten ein wenig Corydalin in Krystallen aus. Man verdunstet die Flüssigkeit bis zur Trockne, und übergiesst den Rückstand mit sehr verdünnter Schwefelsäure, welche, mit Zurücklassung eines grünen Harzes, das Corydalin auflöst. Die erhaltene Lösung wird durch ein Alkali gefällt, aber mit der Vorsicht, dass man die dunkel gefärbte Materie, welche durch die ersten, der Flüssigkeit zugefügten Portionen des Alkali's ausgeschieden wird, und welche noch grünes Harz ist, entfernt; aus der filtrirten Flüssigkeit fällen dann die Alkalien ungefärbtes Corydalin, welches aber beim Abwaschen einen Stich ins Graue annimmt. Winckler bereitet das Corydalin auf folgende Art: Die frische Wurzel von *Corydalis tuberosa* wird zu Brei gestossen und ausgepresst, der Saft in der Wärme coagulirt, filtrirt, mit einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, durch Schwefelsäure von überschüssigem Bleisalz befreit, wieder filtrirt, und mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, in 12 bis 16 Theilen Alkohol von 80 pCt. gelöst, die Lösung mit etwas Blutlaugenkohle digerirt, heiss filtrirt, und bei gelinder Wärme verdunsten gelassen, wobei das Corydalin in Gestalt eines krystallinischen Pulvers erhalten wird. Mit Zusatz einer hinreichenden Menge Wassers wird das Corydalin pulverförmig gefällt.

Im trocknen Zustande erscheint das Corydalin als leichte, nicht zusammenhängende, schmutzig weiss oder graulich gefärbte Klumpen, welche stark an den Fingern abfärben. Es ist geruchlos, fast geschmacklos, sehr löslich in Alkohol, und um so mehr, je wasserfreier er ist. Die Lösung ist grünlich gelb gefärbt; aus der in der Siedhitze gesättigten Lösung schiesst es beim Erkalten in ungefärbten, linienlangen, prismatischen Krystallen an, krystallisirt aber bei der freiwilligen Verdunstung daraus in feinen Schuppen. Diese Lösung reagirt bemerkbar alkalisch auf die Infusionen von Lackmus, Rothkohl und Rosen. Dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt, wird das Corydalin dunkler und nimmt einen Stich ins Grünlichgelbe an, welche Veränderung das pulverförmige leichter als das krystallisirte erfährt. Es schmilzt

schon unter 100°, und gibt dann eine in dünnen Splittern durchscheinende und im Bruch krystallinische Masse. In einer etwas erhöhten Temperatur wird es leicht braun, gibt Wasser und Ammoniak aus, und erstarrt dann zu einer braunen durchscheinenden Masse. Die grünlichgelbe Farbe, welche das Corydalin beim Schmelzen annimmt, scheint seinem flüssigen Zustand anzugehören; denn seine Lösungen in Aether und Alkohol besitzen dieselbe Farbe, wiewohl sie beim Abdampfen farblose Krystalle liefern. Im Wasser ist das Corydalin wenig löslich; aber es ist darin leicht zu suspendiren, wenn man es damit schüttelt. Kocht man es mit Wasser, so schmilzt es und erhebt sich darin in grünlich-gelben Tropfen, welche dann auf der Oberfläche schwimmen. Beim Erkalten trübt sich das Wasser, weil sich eine darin gelöste Portion Corydalin daraus absetzt. Der Aether löst das Corydalin leicht auf. Von kaustischen Alkalien wird es in grösserer Menge aufgelöst, als vom Wasser, und gibt damit eine grünlichgelbe Lösung. Man muss sich daher hüten, beim Fällen dieser Basis aus seiner Lösung in einer Säure mit Alkalien, von diesen keinen grossen Ueberschuss zuzufügen.

Das Corydalin bildet mit den Säuren sehr bitter schmekkende Salze. Das *chlorwasserstoffsaure Corydalin* ist ein unkrystallisirbares Salz, dessen Lösung nach Winckler mit Quecksilberchlorid einen voluminösen Niederschlag gibt, welcher ein Doppelsalz ist. Mit der *Schwefelsäure* geht das Corydalin zwei Verbindungen ein, wovon die eine, welche durch Digestion der Säure mit überschüssiger Basis erhalten wird, krystallinisch ist; die Flüssigkeit setzt dann während der Verdunstung das krystallinische Salz ab, welches nun im Wasser wenig mehr löslich ist. Setzt man zu einer Lösung des Corydalins in Alkohol ein wenig Schwefelsäure auf die Art, dass dadurch die Base nicht übersättigt wird, so erhält man durch Verdunsten zuerst das krystallisirte Salz, und darauf durch Verdunsten der davon abfiltrirten Flüssigkeit eine grünlichgelbe, durchsichtige, gummige, gesprungene Masse, welche in der Luft unveränderlich, aber im Wasser sehr leicht auflöslich ist. Sie röthet das Lackmuspapier. Ein Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zersetzt diese Basis. *Salpetersäure* zerstört das Corydalin und färbt es roth, oder blutroth, wenn die Flüssigkeit con-

centrirt ist. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man mit der Salpetersäure, wenn sie mit einer Flüssigkeit, worin Corydalin enthalten ist, erhitzt wird, dieses entdecken kann, wenn auch nur kleine Mengen darin enthalten sind. Die *Essigsäure* verbindet sich weniger leicht mit dem Corydalin als die Mineralsäuren, und bildet damit ein krystallisirtes, im Wasser sehr leicht lösliches Salz. Das Corydalin wird durch Galläpfelinfusion gefällt, und es ist diese ein vortreffliches Reagens, um die Gegenwart dieser Basis zu entdecken.

Curarin.

Diese Pflanzenbase ist von Boussingault und Roulin in einer Substanz entdeckt worden, deren sich die Indianer im mittägigen Amerika zum Vergiften ihrer Pfeile für die Jagd bedienen. Diese Substanz ist *Curara* oder *Urari* genannt worden. Zufolge einer Nachricht von Humboldt scheint es, dass dieses Curara durch Behandlung einer zur natürlichen Familie der Strychneen gehörenden Pflanze, einer Liane, die in ihrem Vaterlande unter dem Namen *Mavacure* bekannt ist, mit Wasser und durch's Vermischen des wässerigen Extracts mit dem gummigen Extract einer anderen Pflanze, um ihm dadurch Consistenz zu geben, bereitet wird. Wird das Curara in eine Wunde gebracht, so tödtet es schon innerhalb 2 bis 10 Minuten, es kann aber ohne schädliche Folgen verschluckt werden.

Die Versuche von Boussingault und Roulin sind von Pelletier und Petroz wiederholt und bestätigt worden.

Um das Curarin zu erhalten, wird das Curara gepulvert und mit Alkohol ausgekocht. Die Lösung wird dann mit Wasser vermischt und der Alkohol daraus abdestillirt. Die rückständige wässerige Flüssigkeit wird von dem darin abgesetzten Harze abgegossen, durch Thierkohle entfärbt und mit Galläpfelinfusion gefällt. Der Niederschlag, welcher gelb gefärbt ist und bitter schmeckt, ist eine Verbindung des Curarins mit Gerbsäure. Er wird ausgewaschen, mit ein wenig Wasser vermischt, bis zum Kochen erhitzt, und nach und nach mit Krystallen von Oxalsäure versetzt, bis er ganz aufgelöst ist. Die saure Flüssigkeit wird dann mit Magnesia behandelt, welche sich sowohl mit der Oxalsäure als auch mit

der Gerbsäure verbindet, und das Curarin bleibt in der Auflösung, welche man verdunstet und den hinterbleibenden Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher eine kleine Menge oxalsaurer Magnesia ungelöst zurücklässt. Die Lösung in Alkohol wird nun in der Wärme verdunstet, und im luftleeren Raume ausgetrocknet.

Pelletier nnd Petroz bereiten das Curarin auf eine andere Art. Sie reinigen das Alkohol-Extract von Fett und Harz mittelst Aether, lösen den Rückstand in Wasser, fällen aus der Lösung mit basisch-essigsaurem Bleioxyd die fremden Körper, welche dadurch abgeschieden werden können, und zersetzen das überschüssig zugefügte Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas. Hierauf mischen sie die filirirte Flüssigkeit mit Thierkohle, um sie zu entfärben, filtriren, verdunsten, und treiben die Essigsäure aus, indem sie der Flüssigkeit eine mit wasserfreiem Alkohol verdünnte Schwefelsäure *) zufügen, und den Alkohol wegdunsten; hierauf fällen sie die Schwefelsäure mit Barythydrat, und den hievon zugesetzten Ueberschuss durch Kohlensäure; endlich verdunsten sie die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockene.

Das so erhaltene Curarin bildet eine nicht krystallinische, gelbliche, hornartige Masse, welche nur in dünnen Splittern durchscheinend ist. An der Luft zerfliesst es, sein Geschmack ist sehr bitter. Der Hitze ausgesetzt, verkohlt es sich, verbreitet dabei einen hornartigen Geruch und verbrennt. Wahrscheinlich sublimirt sich dabei eine kleine Menge Curarins unzersetzt. Es löst sich nach allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol; in Aether und Terpentinöl ist es aber unlöslich. Es bläut das durch eine Säure geröthete Lackmuspapier und bräunt das Curcumapapier. Mit Säuren verbindet es sich und bildet damit neutrale, bitter schmeckende Salze, wovon die mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Essigsäure, welche allein nur bekannt sind, unkrystallisirbar sind. Von allen versuchten Reagentien ist die Gerbsäure das einzige, wodurch es aus seinen Auflösungen ge-

*) Es unterliegt keinem Zweifel, dass sich dabei Schwefelweinsäure bildet, und dass man ein unreines Product erhält. Daher halte ich es für zweckmässiger, Phosphorsäure oder Schwefelsäure ohne Alkohol anzuwenden.

fällt wird. Seine giftige Wirkung ist heftiger, als die des Curara, woraus es erhalten worden ist.

Aconitin.

Diese Pflanzenbasis kommt in mehreren Species von *Aconitum*, besonders in *A. Napellus*, vor. Sie ist von Hesse entdeckt worden. Sie wird entweder aus dem Safte der frischen Pflanze, oder aus den getrockneten Blättern derselben ausgezogen. Aus dem Safte erhält man sie, wenn man ihn nach dem Aufkochen und Filtriren mit Kalkerdehydrat versetzt, wohl durchschüttelt und mit kohlensaurem Kali vermischt. Das Gemisch wird dann mit Aether so oft wiederholt geschüttelt, als dieser noch etwas Aconitin auszieht, welches hierauf nach Abdestillation des Aethers zurückbleibt. Auch wird es aus dem frisch bereiteten Extracte dieser Pflanze auf gleiche Weise erhalten.

Aus den getrockneten Blättern wird es auf folgende Weise dargestellt: Die gepulverten Blätter werden in einem eben so beschaffenen Apparate, wie ich ihn bei der Eichengerbsäure beschrieben habe, mit Alkohol ausgezogen, die Alkohollösung wird mit Kalkerdehydrat versetzt und filtrirt, das Filtrat mit ein wenig Schwefelsäure vermischt, wieder filtrirt, daraus der grösste Theil Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit wenig Wasser vermischt, und hierauf der Rest von Alkohol durch Verdunsten in einem offenen Gefässe daraus entfernt. Die Flüssigkeit bringt man zum Absetzen an einen kalten Ort. Die geklärte Flüssigkeit zersetzt man dann mit kohlensaurem Kali, presst den entstandenen Niederschlag zwischen Löschpapier wohl aus, so lange dieses noch etwas aufnimmt, und zieht ihn getrocknet mit wasserfreiem Alkohol aus; die Lösung wird nun mit Blutlaugenkohle entfärbt, mit Wasser vermischt und der Verdunstung überlassen. Ist das Aconitin, welches sich dabei absetzt, noch gefärbt, so muss es mit Schwefelsäure verbunden, die Lösung mit Kalkerdehydrat zersetzt, und dann das Aconitin mit Aether ausgezogen werden. Das Aconitin, welches jetzt nach Verdunstung des Aethes hinterbleibt, wird wieder in Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Wasser ver-

mischt, und verdunsten gelassen, wobei sich das Aconitin absetzt.

Das Aconitin hat folgende Eigenschaften: Es krysallisirt schwierig in Körnern, bildet aber gewöhnlich eine glasglänzende, durchscheinende, farbenlose, trockene und gesprungene Masse. Geruch besitzt es nicht, schmeckt aber bitter, scharf und hintennach kratzend, jedoch bei weitem nicht so scharf, wie die gekauete Pflanze, deren scharfer Geschmack nach Geiger einer darin enthaltenen scharfen und flüchtigen Substanz angehört. Ein wenig in's Auge gebrachtes Aconitin erweitert die Pupille für eine kurze Zeit. Es schmilzt leicht, ist aber nicht flüchtig, sondern verbrennt mit rusender Flamme ohne Rückstand, reagirt stark alkalisch, wird von 150 Th. kalten und 50 Th. kochenden Wassers aufgelöst, und die letztere Lösung erhält sich beim Abkühlen klar. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Seine Lösung in Wasser wird durch Jodtinktur kermesbraun gefällt, und gibt mit Goldchlorid weissgelbe Flocken, welche sich hierauf in blassgelbe Krystallkörner verwandeln. Diese Lösung wird nicht durch Platinchlorid gefällt, aber durch Galläpfelinfusion stark getrübt. Concentrirte Salpetersäure löst das Aconitin ohne Farbenveränderung. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit anfangs gelblich und hierauf schmutzig violett roth. — Seine Zusammensetzung ist nicht ausgemittelt worden.

Das Aconitin gibt völlig neutrale Salze, welche aber nicht krystallisiren, sondern zu gummiartigen Massen eintrocknen; sie schmecken scharf und bitter, wirken giftig, und werden von Wasser und Alkohol leicht aufgelöst. Sie werden wahrscheinlich künftig einmal in der Arzneikunst angewandt werden. Bis jetzt ist keins dieser Salze näher studirt worden.

Daturin.

Das Daturin findet sich in *Datura stramonium*, worin es von Geiger und Hesse entdeckt worden ist. Man hatte zwar schon vorher geglaubt, in Datura eine Pflanzenbase gefunden zu haben, von der man aber später fand, dass sie nur phosphorsaure Ammoniak-Talkerde war.

Am leichtesten wird das Daturin aus den Samen erhalten; es wird daraus mit Alkohol durch eine ganz gleiche Operationsmethode abgeschieden, wie für das Aconitin angegeben worden ist. Nach Abdestillation des Alkohols schwimmt auf der Flüssigkeit ein Oel, welches man abnimmt, worauf man sie mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzt, welches das Daturin in Flocken ausscheidet, die man zwischen Löschpapier presst, indem man dieses so oft wechselt, als sich darin noch Flüssigkeit einsaugt. Nach dem Pressen wird es getrocknet, entweder in wasserfreiem Alkohol oder in einem Gemisch von Alkohol und Aether aufgelöst, die Lösung filtrirt, daraus der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, filtrirt, mit einem gleichen Gewicht Alkohols vermischt und mit Thierkohle behandelt, bis die Flüssigkeit farbenlos geworden. Hierauf wird der Alkohol wieder abdestillirt, und aus dem zurückbleibenden schwefelsauren Daturin durch überschüssig zuzusetzendes kohlensaures Kali das Daturin ausgeschieden. Der Niederschlag wird wohl ausgepresst, getrocknet, in der 4 bis 5fachen Menge wasserfreien Alkohols aufgelöst, die Lösung filtrirt, mit Wasser bis zur anfangenden Trübung versetzt, und hierauf in einem offenen Gefässe bei gelinder Wärme verdunstet.

Das so erhaltene Daturin besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt aus der mit Wasser vermischten weingeistigen Lösung in ausgezeichneten, farblosen, stark glänzenden Krystallen, die aus zusammengewebten Prismen bestehen. Bei Ausfällung mit Alkali bildet es weisse Flocken, welche sich zu zähen, wachsähnlichen Klumpen zusammenballen. In völlig reinem Zustande ist es geruchlos, das unreine besitzt aber einen widrigen Geruch. Es schmeckt bitter, scharf und tabacksähnlich. Eine kleine Menge davon bewirkt, in's Auge gebracht, eine lange anhaltende Erweiterung der Pupille. Es reagirt stark alkalisch, verändert sich nicht in der Luft, schmilzt bei der Siedhitze des Wassers zu einem farbenlosen Oele, welches auf dem Wasser schwimmt. In stärkerer Hitze wird es sublimirt in weissen, beinahe geruchlosen Wolken, und lässt sich bei vorsichtiger Erhitzung fast ohne Rückstand sublimiren. Durch eine zu hohe Temperatur wird es sogleich zersetzt. Es wird von 280 Theilen

trirten Lösung von kohlensaurem Kali, so lange dadurch noch Trübung erfolgt. Nach 12 bis 24 Stunden findet man dann das Atropin daraus auskrystallisirt. Bei dieser Operation wird viel mehr kohlensaures Kali angewandt, als zur Sättigung der Säure des Atropinsalzes verbraucht wird. Die Ursache davon ist, dass das Atropin in der Flüssigkeit auflöslich ist, darin aber bedeutend weniger löslich wird durch das darin aufgelöste kohlensaure Kali, und, so zu sagen, daraus durch das kohlensaure Kali verdrängt wird. Dieselbe Wirkung, wiewohl weniger vollständig, üben auch Kochsalz, schwefelsaures Natron und andere leicht lösliche Salze aus. Das abgesetzte Atropin wird auf ein Filter genommen, zwischen Löschpapier gepresst, getrocknet, zu Pulver zerrieben, dieses mit Wasser zu einem Brei angerührt, wieder zwischen Löschpapier gepresst, um daraus zurückgebliebenes kohlensaures Kali zu entfernen, und getrocknet. Nach dem Trocknen wird es wieder pulverisirt, in seinem 5fachen Gewicht starken Alkohols aufgelöst, die Lösung filtrirt, mit kleinen Portionen Blutlaugenkohle versetzt und damit sehr stark geschüttelt, bis sie nach einigen Stunden fast farbenlos geworden ist. Zu viel Kohle muss vermieden werden, weil sie die Ausbeute an Atropin vermindert. Die Flüssigkeit wird filtrirt, der grösste Theil des Alkohols daraus abdestillirt, und der übrige in gelinder Wärme verdunstet, wobei am Ende das Atropin auskrystallisirt, was man dann auf einem Filter sammelt und auspresst. Man kann auch die Alternative wählen, dass man, nachdem bereits die Hälfte des Alkohols abdestillirt worden ist, den abgekühlten Rückstand mit dem 3 bis 4fachen Volum Wassers, oder bis dadurch eine starke Trübung entsteht, vermischt, darauf das Gemisch bis zum Kochen erhitzt, da alles sich auflösen muss. Während dann die Flüssigkeit langsam erkaltet, schiesst daraus das Atropin an. Noch eine andere Methode ist, dass man die Alkohollösung mit der 6fachen Menge Wassers mischt, wobei eine starke weisse Trübung entsteht, und nach 12 bis 24 Stunden findet man das Atropin auskrystallisirt. Aber dieses letztere glückt oft nicht, indem in der Lösung viel Atropin zurückbleibt, welches dann mit Schwefelsäure gesättigt werden muss, worauf man die Flüssigkeit verdunstet, und das Atropin daraus durch kohlensaures Kali ausfällt. Das

Atropin, welches in den alkalischen Mutterlaugen, in dem Waschwasser und in der Blutlaugenkohle zurückbleibt, erhält man, wenn man sie mehreremal mit Aether schüttelt, welcher daraus das Atropin auflöst. Nachdem der Aether abdestillirt worden, wird das Atropin an Schwefelsäure gebunden und die Lösung im Wasser mit kohlensaurem Kali auf die vorhin erwähnte Weise behandelt.

Das Atropin besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt aus concentrirten warmen Auflösungen in zusammengewebten, weissen, durchscheinenden, seidenglänzenden Prismen. Aus der Lösung in Alkohol erhält man es bisweilen in feinen Nadeln, welche dem schwefelsauren Chinin ähnlich sind. Bei langsamer Verdunstung einer Lösung in Aether bildet es meistens eine farbenlose, durchsckeinende, glasähnliche Masse. Es ist geruchlos, schmeckt äusserst unangenehm bitter, mit einem besonders scharfen, gleichsam metallischen Nachgeschmack. Die Pupille erweitert es stark und anhaltend. Im unreinen Zustande ist es unkrystallisirt, gelb oder braun gefärbt, bald trocken, bald schmierig, und von unangenehmem Geruch. Im Wasser sinkt es unter, verändert sich in trockener Gestalt an der Luft nicht, reagirt stark alkalisch, schmilzt etwa bei + 100°; bei stärkerer Hitze ist es bis zu einem gewissen Grade flüchtig, so dass sich davon eine Portion sublimirt, während der Rest zerstört wird. Es kann entzündet werden, brennt mit einer klaren Flamme, und hinterlässt eine schwarze verbrennliche Kohle. Das Atropin wird von 200 Th. kalten Wassers aufgelöst, in der Wärme kann man aber 1 Theil Atropins in 54 Th. Wassers auflösen, ohne dass sich beim Erkalten etwas auskrystallisirt. Durch fortgesetztes Kochen löst sich 1 Th. Atropins in 30 Theilen Wassers, aus welcher Lösung der grösste Theil beim Erkalten in schönen Krystallen anschiesst. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur wird es von 1½ Theilen wasserfreien Alkohols aufgelöst, beim Kochen vereinigt es sich damit aber in allen Verhältnissen. Bei Abkühlung oder Verdunstung der Lösung scheidet sich ein Theil vom Atropin in Krystallen aus, ein anderer Theil bildet wieder eine farblose, geléeartige Masse, welche Alkohol verbunden enthält. Das Atropin wird von 25 Th. kalten und 6 Th. kochenden Aethers aufgelöst; die letztere Lösung gesteht in einem verschlossenen Gefässe

Körper als heftige Gifte. Die Wirkung derselben, welche die grösste Aufmerksamkeit verdient, üben sie auf das Auge, wenn eine Lösung des Atropins oder eines seiner Salze in dasselbe gebracht wird, wobei sich die Iris zusammenzieht und die Pupille dadurch erweitert. Ein Tropfen einer Lösung von Atropin, welche höchstens 1/1000 von einem Gran desselben enthält, bewirkt eine solche Erweiterung der Pupille, dass man kaum mehr Zeichen der Iris sehen kann, und dieses kann 2 bis 10 Tage dauern. Wahrscheinlich wird das Atropin künftig eine nicht unbedeutende Rolle in der Arzneikunde spielen.

H y o s c y a m i n.

Diese Pflanzenbase ist in *Hyoscyamus niger* und *H. albus* enthalten, worin sie von Geiger und Hesse entdeckt worden ist.

Die Methode, nach welcher das Hyoscyamin aus den Samen von Hyoscyamus niger ausgezogen wird, ist Wort für Wort dieselbe, wie die, welche ich für das Atropin angeführt habe, nur mit dem Unterschiede, dass der Alkohol, womit die Extraction geschieht, vorher mit 2 Procent Schwefelsäure vermischt wird. Die Operationsmethoden unterscheiden sich erst dann, wenn das Hyoscyamin durch den nachherigen Zusatz von kohlensaurem Kali im Ueberschuss abgeschieden und frei in dem Gemisch ist. Dann schüttelt man dieses mit Aether, welcher das Hyoscyamin auflöst, was mit neuen Portionen Aethers so oft wiederholt wird, als dieser noch Hyoscyamin auszieht. Die Aehnlichkeit in den Vorschriften gründet sich auf die fast gleiche Neigung beider Basen, sich in aufgelöster Gestalt durch Wärme und Luft zu zersetzen, und der letztere Unterschied dabei hat darin seinen Grund, dass das Hyoscyamin zu sehr in Wasser löslich ist, als dass es daraus ohne sehr grossen Verlust krystallisirt oder gefällt erhalten werden könnte. Der Aether wird abdestillirt. Der Rückstand, welcher aus Hyoscyamin und anderen vom Aether ausgezogenen Substanzen besteht, wird mit Wasser gemischt, so lange noch Trübung dadurch erfolgt, worauf das Abgeschiedene abfiltrirt wird. Die Lösung enthält das Hyoscyamin. Sie wird mit ihrem

ihrem doppelten Volum eines mit Aether vermischten Alkohols versetzt und hierauf so lange mit Blutlaugenkohle beandelt, bis sie wasserklar geworden ist. Der Zusatz von Alkohol und Aether hat den Zweck, die Fällung des Hyoscyamins durch die Blutlaugenkohle zu verhindern, was in einer Lösung in blossem Wasser Statt finden würde. Die Flüssigkeit wird filtrirt, der Alkohol und Aether in gelinder Wärme daraus abdestillirt, und der Rückstand der Retorte im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Ist er nun noch gefärbt, so muss die Behandlung mit Blutlaugenkohle noch einmal wiederholt werden, oder er wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit einem gleichen Volum Alkohol vermischt, mit Blutlaugenkohle entfärbt, der Alkohol daraus abdestillirt, der Rückstand mit kohlensaurem Kali in Ueberschuss versetzt, und das Hyoscyamin aus dem Gemisch mit Aether ausgezogen.

Aus dem aus der frischen Pflanze ausgepressten Safte wird das Hyoscyamin erhalten, wenn man den Saft in der Wärme coagulirt, filtrirt, mit Kalkerdehydrat neutralisirt, mit kohlensaurem Kali versetzt und mit Aether behandelt. Auf eine gleiche Weise kann man auch eine Lösung des Extracts dieser Pflanze behandeln. Aus der trocknen und auf dieselbe Weise, wie die Samen, behandelten Pflanze erhält man sehr wenig.

Das Hyoscyamin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in sternförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln. Oefters erhält man es jedoch nur als eine farbenlose, durchscheinende, zähe und klebende Masse. Im reinen und trockenen Zustande hat es keinen Geruch, riecht aber, unrein und gefärbt, höchst widrig, tabaksähnlich. Sein Geschmack ist scharf und tabaksähnlich. An der Luft hält es sich unverändert, und schmilzt in gelinder Wärme. Bei etwas grösserer Hitze kann es unverändert überdestillirt werden, bei einer zu starken Hitze zersetzt es sich jedoch mit einer solchen Leichtigkeit, dass man sich der Sublimation nicht mit Sicherheit bedienen kann, um das Hyoscyamin von andern Substanzen zu reinigen oder abzuscheiden. Gewöhnlich wird es von Verbrennungsproducten und Ammoniak begleitet. Beim Kochen mit Wasser in einem Destillations-Apparate

geht eine sehr unbedeutende Menge von Hyoscyamin mit dem Wasser über. Im völlig wasserfreien Zustand zeigt es keine alkalische Reaction, aber seine Lösung im Wasser reagirt stark alkalisch. Von Wasser wird es ziemlich leicht aufgelöst, das unreine mischt sich damit in allen Verhältnissen. Auch löst es sich in Alkohol und Aether. Seine Auflösungen in Wasser zersetzen sich an der Luft, etwa so, wie die von Atropin. Wird es mit kaustischem Kali gemischt, so färbt es sich braun, dabei wird Ammoniak frei und eine harzartige Substanz gebildet, welche keine der Eigenschaften des Hyoscyamins mehr hat. Starke Säuren wirken weniger zersetzend darauf. Jodtinctur bringt damit einen kermesbraunen Niederschlag hervor. Galläpfelinfusion fällt es in weissen käsigen Flocken, und eben so auch das Goldchlorid, aber dieser Niederschlag hat einen Stich ins Gelbe. Platinchlorid gibt damit keinen Niederschlag. Die Zusammensetzung und das Atomgewicht des Hyoscyamins sind noch nicht bestimmt worden.

Es bildet völlig neutrale Salze, deren Lösung im luftleeren Raume abgedunstet werden muss. Einige derselben werden krystallisirt erhalten und sind luftbeständig, wie z. B. das schwefelsaure Salz. Sie sind geruchlos, besitzen aber den Geschmack des Hyoscyamins und lösen sich leicht in Alkohol und Wasser.

Das Hyoscyamin und seine Salze wirken sehr giftig. Sie erweitern die Pupille, jedoch nicht so stark, wie Atropin. Sie verdienen in der Arzneikunde angewandt zu werden.

Nicotin.

Diese Basis findet sich in dem Tabak, welcher sie im Zustande eines essigsauren Salzes zu enthalten scheint, und ihr seine Schärfe und narkotische Wirkung verdankt. Sie ist von Posselt und Reimann entdeckt worden, welche sie aus verschiedenen Species des Genus *Nicotiana*, als *Nicotiana tabacum*, *Macrophylla rustica* und *M. glutinosa*, darstellten. Sie findet sich nicht blos in den Blättern; Buchner hat sie auch in den Samen des Tabaks aufgefunden. Diese Base zeichnet sich vor anderen Pflanzenbasen durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie sich im Wasser auflöst.

Man bereitet das Nicotin auf folgende Weise: Man kocht 12 Pfund trockene Tabaksblätter mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, aus, verdunstet das Decoct in gelinder Wärme, und erschöpft den Rückstand mit 80procentigem Alkohol. Die Lösung in Alkohol wird durch Destillation concentrirt, mit dem Hydrat der Talkerde oder Kalkerde vermischt, und einer zweiten Destillation unterworfen. Das Product dieser Destillation ist eine Lösung von Nicotin und Ammoniak im Wasser. Man schüttelt sie mit Aether, welcher einen Theil Nicotins auszieht. Die von dem Aether getrennte wässerige Flüssigkeit wird wieder auf den Rückstand in der Retorte gegossen, und darüber aufs Neue destillirt. Dieses zweite Destillat tritt an den damit geschüttelten Aether eine neue Portion Nicotins ab. Man wiederholt diese Behandlung, bis der Rückstand in der Retorte seine Schärfe verloren hat und nur noch einen bittern Geschmack besitzt.

Die Auszüge mit Aether werden durch Chlorcalcium von darin befindlichem Wasser befreit, dann davon abgegossen, und in gelinder Wärme destillirt; der Aether, welcher flüchtiger als das Nicotin ist, verflüchtigt sich, und das Nicotin fängt nicht eher an zu destilliren, als bis der Rückstand in der Retorte über + 100° erhitzt wird. Das so erhaltene Nicotin hat eine Consistenz wie Honig, einen scharfen Geschmack, und eine braune Farbe.

Eine andere Methode der Darstellung ist folgende: Man presst den Saft von 120 Pfund frischen Blättern von *Nicotiana tabacum*, welches im Blühen ist, coagulirt ihn durch Erhitzen, filtrirt das abgeschiedene Coagulum ab, und verdunstet ihn bis auf 6 Pfund. Die erhaltene Flüssigkeit besitzt eine dunkelbraune Farbe und einen sehr scharfen Geschmack. Man vermischt sie mit Kalkerdehydrat im Ueberschuss, und lässt sie damit mehrere Stunden in Berührung. Alsdann wird sie filtrirt, destillirt, und das Destillat mit Aether behandelt, wie ich vorhin erwähnt habe.

Buchner zieht das Nicotin aus dem Tabaksamen auf eine etwas andere Art aus. Er lässt die Emulsion der Samen mit ein wenig Schwefelsäure kochen, verdunstet die schwach saure Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke, filtrirt, mischt sie in einer Retorte mit Kalkerdehydrat, und destillirt. Das

Destillationsproduct, welches Ammoniak und Nicotin enthält, wird dann sehr genau mit Schwefelsäure neutralisirt, und zur Trockene verdunstet. Den Rückstand behandelt man mit wasserfreiem Alkohol, welcher das Nicotinsalz auflöst und das Ammoniaksalz zurücklässt. Das schwefelsaure Nicotin wird durch Baryterdehydrat zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Nicotin bleibt dann in Gestalt einer blassgelben, etwas körnigen, dem Honig ähnlichen Masse zurück.

Um das Nicotin vollkommen rein zu erhalten, muss das, was nach Posselts und Reimanns Methode erhalten worden ist, destillirt werden, eine Operation, die sich vortrefflich in einem Oelbade, dessen Temperatur man bei +140° unterhält, ausführen lässt. Das Nicotin destillirt langsam, und besitzt darauf die folgenden Eigenschaften: Es ist flüssig, durchsichtig, ungefärbt (wiewohl es schwer ist, dasselbe vollkommen farblos zu erhalten), besitzt einen Geruch, der an Tabak erinnert, aber er ist scharf, piquant, unangenehm und hat einen scharfen, brennenden Geschmack, welcher lange Zeit anhält. Bei —6° ist es noch flüssig. Es stellt das durch Säuren geröthete Lackmuspapier wieder her, und bräunt befeuchtetes Curcumapapier. Bei einer Temperatur von 100° verbreitet es in der Luft einen weissen Rauch, welcher das Curcumapapier bräunt; bei +246° geräth es ins *Kochen*, zersetzt sich gleichzeitig, wird braun, harzähnlich, bitter schmeckend und verliert seine Schärfe. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur wirkt die Luft darauf, macht es dunkeler, dicklicher und zersetzt es theilweise. Das Nicotin ist schwierig ohne Hülfe eines Dochts zu entzünden; aber mit einem Docht brennt es mit lebhafter rusender Flamme. Man kann es mit Wasser in allen Verhältnissen mischen. Der Aether löst es leicht auf, und entzieht es grossentheils dem Wasser, worin es aufgelöst ist. Terpentinöl löst es wenig auf. Mandelöl löst es auf; Essigsäure zieht es daraus aus. Eine Lösung von Jod in Alkohol zerstört es, und verwandelt seine Farbe zuerst in gelb und hierauf in kermesroth. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es ebenfalls. Auf die thierische Oeconomie wirkt es als ein heftiges Gift; ein einziger Tropfen reicht hin, einen Hund zu tödten. Das Narcotin ist nicht analysirt worden.

Die Nicotinsalze zeichnen sich durch ihren brennenden und scharfen Tabaksgeschmack aus. Sie sind ungefärbt, und grösstentheils in Alkohol und Wasser auflöslich; in Aether scheinen sie aber unlöslich zu sein.

Schwefelsaures Nicotin. Ein Theil wässerige Schwefelsäure bedarf 4¾ Theile wasserfreien Nicotins zur Sättigung, und hinterlässt eine unkrystallisirbare, geruchlose, in Alkohol lösliche Masse.

Phosphorsaures Nicotin. Aus einer bis zur Syrupsconsistenz concentrirten und sich selbst überlassenen Auflösung bilden sich kleine blättrige Krystalle, welche dem Cholesterin ähnlich sind.

Oxalsaures Nicotin. Es ist sehr auflöslich und krystallisirbar.

Weinsaures Nicotin. Es ist sehr auflöslich und krystallisirt in undeutlichen Körnern.

Essigsaures Nicotin. Bildet einen unkrystallisirbaren Syrup. Mischt man eine Lösung dieses Salzes mit einer Lösung von Quecksilberchlorid oder Platinchlorid, so bilden sich wenig lösliche Doppelsalze, welche niederfallen, und welche in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, aber nicht in Alkohol und Aether, löslich sind. Das Quecksilbersalz ist weiss und flockig; das Platinsalz ist gelb, körnig und langsam in kochendem Wasser auflöslich.

Das Nicotin ist ohngefähr zu 1/1000 in den trockenen Tabaksblättern enthalten. Der Tabakssamen lieferte Buchner 1/5000, aber er enthält davon mehr. — Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass man diese Base einmal in der Arzneikunde anwenden werde.

Coniin.

Diese Pflanzenbase kömmt in *Conium maculatum* vor. Sie wurde zuerst von Gieseke angekündigt, aber rein und isolirt erst von Geiger dargestellt.

Man erhält sie am leichtesten aus den Samen, welche gestossen und mit der 4 bis 6fachen Gewichtsmenge Wassers vermischt werden, worauf man ¼ ihres Gewichts starker Kalilauge zufügt und das Gemisch destillirt, so lange ein riechendes alkalisches Wasser übergeht. Das Destillat wird

mit Schwefelsäure gesättigt, in gelinder Wärme zur Syrupsdicke verdunstet, und dieser Rückstand mehrere Male mit einem Gemisch von 1 Th. Aethers und 2 Theilen 90procentigen Alkohols behandelt, so lange davon noch etwas aufgelöst wird. Hierin löst sich nun das schwefelsaure Coniin, und saures schwefelsaures Ammoniak bleibt zurück. Man destillirt den Aether und Alkohol ab, verdunstet den Rückstand im Wasserbade, bis alle Spuren von Alkohol verschwunden sind, zu welchem Zweck die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt werden muss; dann wird die Flüssigkeit in einer Retorte mit ihrer halben Gewichtsmenge Kalilauge vermischt, so dass sie stark alkalisch reagirt, und rasch in einem Bade von Chlorcalciumlösung destillirt, wobei man das Destillat in einer künstlich abgekühlten Vorlage auffängt. Dabei geht das Coniin in Gestalt einer ölartigen Flüssigkeit über, zugleich mit einer Flüssigkeit, welche eine Lösung des Coniins in Wasser ist. Diese letztere wird vom Coniin getrennt, in die Retorte zurückgegossen, wo sie mit Kalihydrat vermischt, um das Wasser zurückzuhalten, und destillirt wird, so lange ölartiges Coniin erhalten wird.

Auf dieselbe Weise kann man das Coniin aus der kurz vor dem Blühen gesammelten frischen Pflanze erhalten.

Das so gewonnene ölartige Coniin enthält noch ein wenig Wasser und Ammoniak. Von Wasser wird es befreit, wenn man es mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung lässt, dann davon abnimmt und rasch in einem trockenen, ganz luftleeren Apparate mit abgekühlter Vorlage destillirt. Von Ammoniak wird das Destillat im luftleeren Raume über Schwefelsäure befreit; das Ammoniak entweicht in grossen Blasen, und, sobald sich diese nicht mehr zeigen, wird das Coniin herausgenommen, und in einem ganz angefüllten, wohl verschlossenen Gefässe verwahrt, am besten in zugeschmolzenen Glasröhren.

Das so gereinigte Coniin hat folgende Eigenschaften: Es ist eine durchsichtige, farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,89 spec. Gew. und besitzt einen durchdringenden, unangenehmen, erstickenden Geruch, welcher in der Nähe die Augen reizt und den Kopf einnimmt. In der Entfernung riecht es, wie die Pflanze selbst, nach Mäuseurin. Es schmeckt höchst

scharf, widrig und tabaksähnlich, erweitert nicht die Pupille, reagirt nicht alkalisch, bevor nicht Wasser hinzukommt, worauf es aber stark alkalisch reagirt. Auf Papier macht es einen Fettfleck, welcher wieder verschwindet. Lässt sich bei Luftabschluss unverändert destilliren. Sein Siedepunkt ist bei + 150°; viel leichter lässt es sich mit Wasser destilliren. Es löst Wasser auf, aber mehr bei niedriger als höherer Temperatur. Daher kommt es, dass wasserhaltiges Coniin, wenn man es erwärmt, z. B. durch Umfassung der Flasche mit der Hand, trübe wird von Wasser, welches abgeschieden wird und das Liquidum trübt. Bei mittlerer Lufttemperatur nimmt es ¼ seines Gewichts Wasser auf, bei — 6° aber mehr, als sein gleiches Gewicht. Bei einer darüber gehenden Temperatur scheidet sich Wasser ab, welches zu Boden sinkt. 100 Theile Wasser lösen 1 Theil Coniin auf bei + 15°. Bei niedrigerer Temperatur löst das Wasser noch mehr auf, daher wird auch diese Lösung beim Erwärmen trübe. Die Lösung schmeckt scharf und reagirt alkalisch. Mit Alkohol lässt sich das Coniin in allen Verhältnissen mischen. Ein Theil Coniin in 4 Theilen Alkohol gelöst, wird nicht durch Wasser getrübt. Von Aether bedarf das Coniin 6 Theile zur Auflösung. Auch wird es von fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Alkalien befördern seine Löslichkeit im Wasser nicht. Das Coniin wird leicht durch die Luft verändert, auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur. Es wird braun und verwandelt sich in eine braune harzartige Masse. Ein Zusatz von Alkali befördert diese Veränderung nicht, welche ausserdem sehr langsam geschieht. Bei der Destillation desselben in einem lufthaltenden Gefässe findet die Zersetzung immer Statt, so lange die eingeschlossene Luft dazu hinreicht. Es kann in Berührung mit Luft entzündet werden und brennt. Durch Schwefelsäure wird es zuerst purpurroth und hierauf olivengrün. Salpetersäure färbt es blutroth, durch mehr hinzugefügte Säure geräth es ins Kochen, entwickelt rothe Dämpfe und wird orangefarben. Mit Salzbildern erhitzt es sich und wird davon zersetzt. Von Chlor wird es zuerst grün, dann braun, extractartig und verdickt. Von Jod wird es zuerst blutroth, dann dunkel olivengrün und metallisch schimmernd, beim Durchsehen schwarzroth, übrigens verdickt und extractartig. Von trocknem chlorwasser-

stoffsaurem Gase wird es zuerst purpurroth und hierauf Indigoblau.

Das Coniin ist von Liebig analysirt worden, welcher fand:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	66,913	—	12	—	67,00
Wasserstoff	12,000	—	28	—	12,77
Stickstoff	12,805	—	2	—	12,93
Sauerstoff	8,282	—	1	—	7,30

Das hiernach berechnete Atomgewicht ist 1369. Seine rationelle Formel $= NH^3 + C^{12} H^{22} O$. Sein Symbol $\overset{+}{Cn}$. Das Coniin ist von den bis jetzt bekannt gewordenen Pflanzenbasen diejenige, welche die grösste Menge einer Säure sättigt.

Das Coniin bildet völlig neutrale Salze, deren Auflösungen im luftleeren Raume verdunstet werden müssen, weil die Base darin durch den Zutritt der Luft zersetzt wird. Mehrere derselben werden krystallisirt erhalten, obwohl mit einiger Schwierigkeit. Im trockenen Zustande besitzen sie keinen Geruch, die Lösung derselben in Wasser riecht aber etwas nach der Base. Sie schmecken scharf und widrig. Alle sind im Wasser sehr leicht auflöslich und mehrere zerfliessen sehr schnell. Sie werden von Alkohol und einem Gemisch von Alkohol und Aether, aber nicht von reinem Aether aufgelöst. Jodtinctur färbt die Auflösungen derselben safrangelb und trübt sie, aber der Niederschlag verschwindet bald, worauf sie sich wieder klären. Platinchlorid und Galläpfelinfusion fällen daraus Flocken. Alkalien entwickeln den Geruch nach Coniin. Die Lösung derselben wird durch Einwirkung der Luft zuerst roth oder violett, dann dunkelgrün oder tief blau, auf Zusatz eines Alkali's aber verschwindet die Farbe und der Geruch nach Coniin kömmt wieder hervor. Während dem Abdunsten in der Wärme wird das mit dem Ammoniak verbundene Oxyd zerstört, das Ammoniak wird in der Flüssigkeit frei und braune Flocken fallen nieder. Wird dann ein Alkali zugefügt, so entwickelt sich sowohl Ammoniak als auch Coniin, während eine dunkelbraune, bittere, geruchlose, nicht giftige, harzartige Masse niederfällt.

Chlorwasserstoffsaures Coniin. Liebig stellte unter die Glocke einer Luftpumpe zwei Gläser neben einander,

wovon das eine rauchende Chlorwasserstoffsäure, und das andere ammoniakfreies Coniin enthielt. In kurzer Zeit hatten sie sich einander gesättigt, und in beiden Gläsern wurde ein grossblättriges, farbloses Salz erhalten, welches an der Luft schnell zerfloss, in der Wärme aber zu blättrigen Krystallen wieder verdunstet werden konnte, wobei es jedoch die vorhin bemerkte Farbenveränderung durch den Einfluss der Luft erlitt. Das *salpetersaure Coniin* hinterlässt, an der Luft verdunstet, ein braunes zerfliessliches Extract, worin Nadeln und krystallinische Körner sich befinden. Das *weinsaure Coniin* wird beim Abdunsten getrübt, es färbt sich grün und braun, mit Spuren von körniger Krystallisirung. Bei der Wiederauflösung in Wasser setzen sich braune Flocken ab. Das essigsaure Coniin verhält sich ohngefähr auf gleiche Weise.

Das Coniin ist ein sehr starkes Gift. Seine Salze sind es jedoch weniger, als die freie Base. Es hat noch keine Anwendung gefunden.

In Betreff der braunen, harzartigen Substanz, in welche das Coniin verwandelt wird, und welche noch basische Eigenschaften zu besitzen scheint, ist noch Folgendes zu erwähnen. Nach Auflösung in Alkohol, Abdampfen und Auswaschen mit Wasser hat sie folgende Eigenschaften: Sie ist schwarz oder schwarzbraun, schmeckt bitter, aber nicht scharf, behält lange das Wasser, und bleibt dadurch weich, erhärtet aber nach völligem Austrocknen. Es behält hartnäckig etwas Coniin zurück und riecht danach. Es ist leicht schmelzbar und leicht entzündlich; sinkt im Wasser unter. Damit gekocht, schwimmt es darauf, verbindet sich mit etwas Wasser, wird zähe und halbflüssig. Es ist ein wenig im Wasser löslich, ohngefähr 1 Theil in 720 Theilen. In Alkohol leicht löslich, wenig in Aether. Seine Lösungen in Wasser und in Alkohol reagiren alkalisch, ob von Ammoniak, oder von Coniin, oder zufolge eigener basischer Eigenschaften, ist nicht bestimmt. Es wird von Säuren gelöst, welche Lösungen durch Einfluss der Luft noch ferner verändert werden.

Bevor ich die Beschreibung der mit Sicherheit für Pflanzenbasen erkannten Körper, welche ich im Vorhergehenden aufgeführt habe, verlasse, werde ich hier eine tabellarische Zusammenstellung mittheilen, welche deren Zusammensetzung auf eine zur Vergleichung derselben bequeme Weise vor Augen legt:

Namen der Pflanzenbasen.	Symbol.	Atom des Ammoniaks.	Atome von			Atomgewicht.	Procente von			
			Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.
Morphin	$\overset{+}{Mo}$	1	34	30	6	3600,00	72,30	6,24	4,92	16,66
Codeïn	$\overset{+}{Cd}$	1	32	32	5	3366,00	72,66	7,28	5,26	14,86
Narcotin	$\overset{+}{Na}$	1	40	34	12	4684,11	65,27	5,32	3,78	25,63
Thebaïn	$\overset{+}{Th}$	1	25	21	4	2656,37	71,94	6,34	6,66	15,06
Strychnin	$\overset{+}{St}$	1	30	26	3	3034,00	77,16	6,72	5,95	10,11
Brucin	$\overset{+}{Br}$	1	32	30	6	3447,67	70,96	6,50	5,14	17,40
Cinchonin	$\overset{+}{Ci}$	1	20	18	1	1955,55	78,67	7,06	9,11	5,16
Chinin	$\overset{+}{Qu}$	1	20	18	2	2055,55	74,39	7,25	8,62	9,74
Aricin	$\overset{+}{Ar}$	1	20	18	3	2155,55	70,93	6,95	8,21	13,96
Veratrin	$\overset{+}{Ve}$	1	34	37	6	3644,25	71,25	7,57	4,85	16,39
Solanin	$\overset{+}{So}$	1	84	140	28	10308,67	62,29	8,84	1,72	27,15
Atropin	$\overset{+}{At}$	1	34	40	6	3662,95	70,98	7,83	4,83	16,36
Conin	$\overset{+}{Cn}$	1	13	22	1	1369,00	67,00	12,77	12,93	7,30

In dieser Zusammenstellung fällt sehr die Gleichheit der procentigen Zusammensetzung auf, welche zwischen Morphin,

Codeïn, Veratrin und Atropin Statt findet, wobei ausserdem die zwei letztgenannten einander so nahe kommen in ihrer Zusammensetzung und ihrem Atomgewicht, dass sie sich nur durch 3 Atome Wasserstoff unterscheiden, welche die Formel des Atropins mehr enthält, als die des Veratrins.

Vegetabilische Salzbasen, welche noch zu wenig untersucht sind, als dass sie mit Sicherheit als solche angenommen werden könnten.

Menispermin und Paramenispermin.

Pelletier und Couërbe haben in den Schalen der Kockelkörner eine neue Pflanzenbase gefunden, welche sie *Menispermin* nennen. Wenn das Alkoholextract der Schalen zuerst mit kaltem Wasser ausgezogen worden ist, wird es mit warmem und mit ein wenig Säure versetztem Wasser extrahirt. Die Auflösung, welche dann erhalten wird, ist braun und gibt mit Alkali einen braunen Niederschlag. Aus diesem löst Wasser, zu dem man ein wenig Essigsäure gemischt hat, weniger gefärbte Substanzen, und lässt eine schwarzbraune Masse ungelöst zurück. In der Auflösung finden sich nur 3 Substanzen, welche durch Alkali ausgefällt werden. Der Niederschlag ist anfänglich flockig, wird aber bald körnig. Da es schwierig ist, die Schalen von den Körnern zu befreien, so haben sie folgende Bereitungsmethode, welche dieser Trennung nicht bedarf, angegeben: Man zerstampft die Kockelkörner, und zieht mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. in der Siedhitze aus. Destillirt dann von den Tincturen den Alkohol wieder ab, kocht den Rückstand mit Wasser und filtrirt siedend heiss. In diesem Wasser ist das Picrotoxin enthalten, welches daraus in sehr schönen Krystallen auskrystallisirt, wenn man einige Tropfen Säure einmischt, bevor man es zum Erkalten hinstellt. Das, was kochendes reines Wasser nicht auflöst, wird mit warmem

sauren Wasser behandelt, und damit verfahren, wie oben erwähnt worden ist.

Der körnige Niederschlag wird mit wenig kalten Alkohol übergossen und geschüttelt, welcher daraus eine gelbe basische Substanz auszieht, die nicht krystallisirt erhalten werden kann, und welche sie als ein Gemisch von Menispermin und einigen fremden Substanzen betrachten, von ihnen aber nicht weiter untersucht worden ist. Der mit dem Rückstande behandelte Aether hinterlässt beim Verdunsten Menispermin. Was Aether nicht löst, ist schleimig, wird aber, wenn man es in wasserfreiem Alkohol auflöst, und diese Lösung bei + 45° verdunstet, krystallisirt erhalten. Es ist Paramenispermin.

Das *Menispermin* ist weiss, undurchsichtig, krystallisirt in 4seitigen Prismen mit 4seitiger Zuspitzung, und gleicht den Krystallen von Cyanquecksilber. Es ist geschmacklos und scheint nicht giftig zu sein. Es scheint, so viel man aus indirecten Angaben urtheilen kann, alkalische Reactionen auf Pflanzenfarben hervorzubringen. Es schmilzt bei + 120° und wird bei trockener Destillation zersetzt. Es ist unlöslich im Wasser, wird aber sowohl von Alkohol als Aether gelöst, und mehr in der Wärme als in der Kälte. Aus beiden schiesst es in Krystallen an. Mit verdünnten Säuren verbindet es sich zu Salzen. Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich damit, ohne es zu zersetzen. Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe Substanz und in Oxalsäure. Das einzige Salz, welches sie damit hervorgebracht haben, ist das mit Schwefelsäure. Dieses krystallisirt in feinen Prismen. Es schmilzt bei + 165°, und gleicht in diesem Zustande dem Wachs, (da Wachs in geschmolzenem Zustande nicht wachsähnlich ist, sondern wie jedes andere Liquidum aussieht, so kann man nicht wohl einsehen, wie das zu verstehen sei). In stärkerer Hitze wird es braun und entwickelt Schwefelwasserstoff. Das krystallisirte Salz enthält 15 Procent Wasser, 6,875 Procent Schwefelsäure und 78,125 Procent Menispermin. Wird hiernach das Atomverhältniss berechnet, so wiegt das Atom $\overset{+}{Mn} = 5695{,}00$.

Die Mittelzahlen von 4 Analysen, deren Details aber nicht mitgetheilt worden sind, ergeben seine Zusammensetzung, wie folgt:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	71,80	—	18	—	72,31
Stickstoff	9,57	—	2	—	9,31
Wasserstoff	8,01	—	24	—	7,87
Sauerstoff	10,53	—	2	—	10,52

Nach dieser Berechnung ist das Atomgewicht = 1902,682, oder ziemlich genau ⅓ von dem, welches durch die Analyse des schwefelsauren Salzes gefunden worden ist. Wenn die Analyse richtig gemacht worden ist, so kann sie ausweisen, dass entweder das untersuchte schwefelsaure Salz $= \overset{+}{Mn}^3 \dddot{S} + 15 \dot{H}$ ist, was für die Pflanzenbasen jedoch ein nicht gewöhnlicher Verbindungsgrad wäre, oder auch, dass von den 6 Atomen Stickstoff, welche in der Base enthalten sind, nur 2 dem Ammoniak angehörten, und die übrigen vier Atome in das damit verbundene organische Oxyd als Bestandtheil eingingen, wonach dann sein Atomgewicht 3 Mal grösser wäre, als das vorhin nach der Analyse berechnete ist.

Paramenispermin hat seinen Namen desshalb, weil es eine isomerische Modification von dem vorhergehenden Menispermin ist, und also damit eine gleiche Zusammensetzung und ein gleiches Atomgewicht hat, was man vorläufig dahin gestellt lassen muss. Es krystallisirt in 4seitigen Prismen mit rhombischer Basis. Die Krystalle bilden sich gerne an den Seitenwänden und nahe über der Flüssigkeit. Es ist flüchtig, schmilzt bei $+250^0$ und fängt bald an, mit weissem Rauch, welcher schnell wieder in Gestalt von Schnee niederfällt, zu verdampfen. In Wasser ist es unlöslich, und im Aether wenig löslich. Sein bestes Lösungsmittel ist wasserfreier Alkohol, welcher in der Wärme mehr, als in der Kälte auflöst. Verdünnte Säuren lösen es auf, werden aber nicht davon neutralisirt, und ohne damit wirkliche salzartige Verbindungen zu liefern.

Pflanzenbasen aus angeblichen Chinasorten.

China de Carthagena. In dieser Rinde hat Gruner eine Pflanzenbase gefunden, welche in feinen Nadeln krystallisirt, in isolirtem Zustande geschmacklos ist, sich im Wasser nicht, aber leicht in Alkohol löst; auch löst sie sich in Aether, aber weniger als das Chinin. Sie gibt mit Schwe-

felsäure ein in 4seitigen Prismen krystallisirendes Salz, dessen bitterer Geschmack an Aloë erinnert. 100 Theile dieser Base werden von 14,69 Theilen Schwefelsäure gesättigt; seine Sättigungscapacität ist also viel grösser, als die von Chinin und Cinchonin. Zufolge anderer Chemiker kommt diese Base in Rücksicht ihrer Krystallformen und anderer Eigenschaften ihrer Salze mit Chinin überein, wovon sie sich nur dadurch unterscheidet, dass sie keine Fieber vertreibende Wirkungen besitzt, wobei zu bemerken ist, dass die *China de carthagena* und das schwefelsaure Salz der darin enthaltenen Base selbst ohne Wirkung sind.

Ferner hat Gruner in der *China nova* noch eine andere Base gefunden, wovon 100 Theile nur 12,3 Theile Schwefelsäure sättigen, ein Verhältniss, welches dem sehr nahe kommt, in welchem sich das Chinin mit der Schwefelsäure verbindet.

In der von Mutis *China blanca* genannten Rinde, die von *Cinchona ovifolia* oder *macrocarpa* abstammt, findet sich nach Mill eine Pflanzenbase, welche von ihm *Blanchinin* genannt worden ist, von der wir aber keine spätere Nachricht haben.

In der, *China Pitoya* genannten, Rinde gibt Peretti an, eine vegetabilische Salzbasis gefunden zu haben, welche er *Pitoyin* nennt. Man bereitet aus der Rinde ein Wasserextract, zieht dieses hierauf mit Alkohol aus, und destillirt den Alkohol wieder ab. Der Rückstand wird dann in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, und dieser Niederschlag mit Aether behandelt, welcher ein gerbsaures Salz aus der neuen Basis auszieht. Aus dem in Aether unlöslichen Rückstande zieht kochendes Wasser die neue Basis aus, während eine veränderte Gerbsäure zurückbleibt. Das Pitoyin hat für sich allein keinen bitteren Geschmack, welcher erst zum Vorschein kommt, wenn es mit Säuren verbunden wird. Es schmilzt etwas über +100°, kann zum Theil unverändert sublimirt werden in feinen Prismen. Seine mit Blutlaugenkohle gehörig entfärbte Verbindung mit Schwefelsäure krystallisirt in fächerförmig divergirenden, farblosen Prismen. Es enthält 96 Procent Basis und 4 Procent Schwefelsäure. Das essigsaure Salz wird nicht krystallisirt erhalten.

Violin.

Obgleich dargethan worden ist, dass verschiedene Species von *Viola* Emetin enthalten, so glaubt doch Boullay, dass in der *Viola odorata* eine besondere Pflanzenbase enthalten sei, die mit dem Emetin viele Aehnlichkeit habe, und welche er *Violin* genannt hat. Um sie zu erhalten, behandelt man das Alkoholextract der Pflanze mit Aether, um daraus Fett und Chlorophyll aufzulösen; den Rückstand kocht man dann mit verdünnter Schwefelsäure aus, und praecipitirt die Auflösung mit Bleioxydhydrat. Der Niederschlag, welcher schwefelsaures Bleioxyd und Violin enthält, wird getrocknet und mit Alkohol behandelt, worauf diese Alkohollösung nach dem Verdunsten das Violin als ein blassgelbes Pulver zurücklässt, was man ein wenig stark mit Alkohol abwäscht, um es von färbender Materie zu befreien. Boullay gibt an, dass das Violin sich von Emetin dadurch unterscheide, dass es das geröthete Lackmuspapier grün färbe, anstatt es zu bläuen, dass es sich leichter in Wasser auflöse, und weniger leicht in Alkohol, als Emetin. Aether und Oele lösen es nicht auf. Durch Galläpfelinfusion wird es gefällt. Es bewirkt, wie Emetin, Erbrechen. Es ist sehr möglich, dass man bei einer neuen Untersuchung finden wird, dass das Violin nur Emetin ist.

Cynapin.

Ficinus versichert, dass diese Pflanzenbasis in *Aethusa cynapium*, einer giftigen Pflanze, enthalten sei. Ihm zufolge ist es im Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich, und aus seinen Lösungen in rhombischen Prismen krystallisirbar. Sein schwefelsaures Salz krystallisirt in Prismen.

Sanguinarin.

Das Sanguinarin findet sich nach Dana in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*. Man erschöpft die Wurzel mit wasserfreiem Alkohol, mischt diese Lösung mit Wasser und Ammoniak, welche darin einen rothen Niederschlag her-

vorbringen; dieser Niederschlag wird dann gewaschen und mit Wasser und Thierkohle gekocht, worauf man das Wasser abgiesst und das Gemisch der Base und Kohle mit Alkohol erschöpft, filtrirt und den Alkohol verdunstet, wobei die Base als eine weisse oder perlgraue Masse zurückbleibt. Es schmeckt bitter, löst sich nicht im Wasser, aber in Alkohol und Aether, und besitzt nach Dana so deutliche alkalische Eigenschaften, dass es das Curcumapapier bräunt. Mit den Säuren bildet es rothe Salze.

Guaranin.

Diese Basis ist von Th. Martius in den Früchten von *Paullinia sorbilis* entdeckt worden. Man häuft und knetet diese Früchte, um daraus etwa 1 Pfund schwere Stücke zu bilden, die man in dem brasilianischen Handel mit Droguerien unter dem Namen *Guarana* antrifft. Aus dieser Substanz, die man als ein adstringirendes Arzneimittel anwendet, wird das Guaranin dargestellt, zu welchem Endzweck man das Guarana pulvert, mit ⅕ seines Gewichts Kalkerdehydrat mischt, und mit Alkohol auszieht. Von der Auflösung destillirt man den grössten Theil ab, wobei sich ein grünes, butterartiges, fettes Oel absondert; man verdunstet dann die rückständige filtrirte Flüssigkeit zur Trockne und unterwirft die trockene Masse der Sublimation in einem geeigneten Gefässe. Anfänglich sublimirt sich eine gelbliche Materie, worauf eine weisse, federartige folgt; gleichzeitig verbreitet die Masse einen eigenthümlichen, durchdringenden Geruch. Das Guaranin ist wenig in Wasser, aber in Alkohol sehr leicht löslich; die Auflösung besitzt einen bitteren Geschmack, grünt schwach die Farbe der Rosen, reagirt kaum auf das Lackmus- und Rhabarberpapier, und hinterlässt das Guaranin in Krystallen, wenn man den Alkohol wegdunstet. Diese Base vereinigt sich durchs Schmelzen mit Phosphor und Schwefel; die Verbindung ist braun, und Wasser zieht daraus die Base aus. Auch verbindet es sich mit Jod. Erhitzt man das Guaranin mit concentrirter Schwefelsäure, so verflüchtigt es sich zum Theil, wird aber zum Theil zersetzt. Noch hat man mit Guaranin keine Salze dargestellt. Unter Beihülfe von Wärme verbindet es sich mit fetten Oelen und mit

Campher;

Campher; die Verbindung mit Campher krystallisirt, und die Verbindungen mit fetten Oelen sind theils krystallinisch, theils salbenartig. Die Lösung des Guaranins wird durch Galläpfelinfusion gefällt. Auch Trommsdorff hat mehrere von diesen Versuchen wiederholt und zum Theil die Angaben bestätigt. Er fand, dass das Guaranin sich sublimiren lässt, und dass, wenn die Dämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet werden, sich unter den Zersetzungs-Producten auch Ammoniak befindet, zum Beweis, dass es in seiner Zusammensetzung Stickstoff enthält. Es ist in 6 Theilen kochenden Wassers löslich; die Lösung gesteht zu einer weissen krystallinischen Masse. Alkalische Reaction war bei demselben nicht zu entdecken, weder auf Lackmus, Curcuma, Fernambuck, noch Rhabarber. Von kaltem wasserfreien oder wasserhaltigen Alkohol wird es schwer aufgelöst, leicht von kochendem. Eben so verhält es sich zu Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Schwefelsäure löst es auf, ohne sich zu färben, und Wasser fällt es daraus nicht wieder. Essigsäure löst es auf, kann aber vollständig davon abgedunstet werden. Aus einer gesättigten warmen Lösung in Salzsäure krystallisirt reines Guaranin. Hieraus schliesst Trommsdorff, dass dieser Körper keine basischen Eigenschaften habe. Dieser Schluss kann richtig sein, da aber dieser Körper Stickstoff enthält, von Galläpfelinfusion gefällt wird, und seine Auflösung in Wasser, wie Trommsdorff fand, aus Goldchlorid eine weissgelbe, käsige Masse in Menge fällt, und in salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, im Lichte purpurblau werdenden, und in salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag gibt, so hätte vielleicht die Frage in Betreff der basischen Eigenschaften des Guaranins zu noch bestimmteren Resultaten gebracht zu werden verdient. Trommsdorff hat ausserdem das Guarana analysirt und darin gefunden 0,34 Pflanzenfaser, 0,16 Gummi und Stärke, 0,035 grünes fettes Oel, 0,025 Verbindung von Harz und Oel, 0,40 eisengrünende Gerbsäure und 0,04 Guaranin.

Esenbeckin.

Diese Basis ist von Buchner in der *Esenbeckia febrifuga* aufgefunden worden. Man kocht die Rinde mit ange-

säuertem Wasser aus, behandelt die Abkochung in der Siedhitze mit Magnesia, trocknet den Niederschlag, erschöpft ihn mit kochendem Alkohol, und verdunstet diesen Auszug; worauf das Esenbeckin als eine mit den Farben eines Taubenhalses glänzende Masse zurückbleibt. Diese Basis hat einen bitteren Geschmack, der China ähnlich; sie löst sich in einer kleinen Menge Wassers auf, und wird aus der Lösung ihrer Salze sowohl durch oxalsaures Kali, als auch durch Galläpfelinfusion gefällt. Bei der trockenen Destillation gibt sie viel Ammoniak.

Crotonin.

Es findet sich nach Brandes in den Samen von *Croton tiglium*. Nachdem man den Alkohol von einer alkoholischen Abkochung dieser Samen abdestillirt hat, mischt man sie mit Wasser, digerirt die Flüssigkeit mit Magnesia, erschöpft den Rückstand mit kochendem Alkohol, und filtrirt die noch warme Lösung, wobei sich ein betäubender, Ekel erregender Geruch entwickelt. Die spirituöse Flüssigkeit, welche sehr entschiedene alkalische Reactionen besitzt, trübt sich beim Erkalten, und setzt das Crotonin ab. Man kann diese Base auch erhalten, wenn man das Crotonöl mit Wasser und Magnesia kochen lässt, den zusammengegangenen Bodensatz auf einem Filter sammelt, trocknet, dann mit Alkohol auskocht, die warme Lösung filtrirt und verdunstet; worauf sich daraus beim Erkalten das Crotonin absetzt.

Das Crotonin bildet eine, aus kleinen Krystallen zusammenhängende Masse; es schmilzt in der Wärme und zersetzt sich in höherer Temperatur, in kochendem Wasser ist es fast unauflöslich. Kochender Alkohol löst es auf; die Lösung reagirt stark alkalisch, scheidet aber beim Erkalten den grössten Theil des Crotonins wieder aus. Mit der Phosphorsäure und Schwefelsäure bildet es krystallisirbare Salze.

Buxin.

Fauré gibt an, diese Pflanzenbase in dem Buchsbaum (*Buxus sempervirens*) gefunden zu haben. Um es daraus darzustellen, erschöpft man die Rinde des Buchsbaums mit

Alkohol, verdunstet die Flüssigkeit, löst das Extract in Wasser, und präcipitirt die Lösung, indem man sie mit Magnesia kochen lässt. Dann erschöpft man den Niederschlag mit Alkohol, worauf die erhaltene Lösung beim Verdunsten das Buxin als eine dunkelbraune, durchsichtige Masse hinterlässt.

Es ist schwer, das Buxin vollkommen weiss zu erhalten, selbst wenn man es mit Thierkohle behandelt. Sein Geschmack ist bitter, es erregt Niesen, löst sich nicht in Wasser, löst sich aber in Alkohol, und in kleiner Menge auch in Aether. Es reagirt auf das geröthete Lackmuspapier alkalisch, und bildet mit den Säuren neutrale Salze, welche bitterer schmecken, als die Base für sich, und deren Lösungen mit den Alkalien weisse gelatinöse Niederschläge geben. Das schwefelsaure Buxin krystallisirt verworren.

Alle Theile des Buxbaums enthalten Buxin, und die Rinde desselben liefert davon etwa 1 Procent.

Eupatorin.

Diese Base ist von Righini in *Eupatorium cannabinum* entdeckt worden. Man zieht es mit Hülfe von Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, daraus aus, fällt es dann mit Kalkerdehydrat, setzt den Niederschlag der Luft aus, aus welcher die überschüssige Kalkerde Kohlensäure anzieht, und lässt ihn hierauf 3 Tage lang mit Alkohol in einer Temperatur von 40 bis 50° digeriren. Nach Verdunstung des Alkohols hinterbleibt das Eupatorin als ein weisses Pulver von eigenthümlichem, zugleich bitteren und piquanten Geschmack. Diese Base ist unlöslich in Wasser, aber löslich in wasserfreiem Alkohol und Aether. Der Einwirkung des Feuers ausgesetzt, bläht es sich auf und zersetzt sich. Mit Schwefelsäure bildet es ein Salz, welches in Nadeln krystallisirt und Seidenglanz besitzt.

Apirin.

In den Kernen von *Cocos lapidea* glaubt Bizio eine nede Pflanzenbase entdeckt zu haben, deren basische Natur jedoch noch problematisch scheint; er nennt sie *Apirin*, aus dem Grunde, weil die Auflösungen ihrer Salze in der Wärme

getrübt werden. Man erhält es, wenn der zerriebene Kern mit Wasser und Salzsäure ausgezogen, die filtrirte Lösung mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag gewaschen und getrocknet wird. Es ist weiss, sieht aus wie Stärke, riecht und schmeckt nicht, bewirkt jedoch nach einer Weile ein Stechen auf der Zunge, reagirt nicht alkalisch und wird von 600 Theilen kalten Wassers gelöst; beim Erhitzen trübt sich diese Auflösung, beim Erkalten wird sie wieder klar. Bei der trockenen Destillation verkohlt es, ohne zu schmelzen, und sein Rauch riecht wie verbrannter Hanf. Ob es in Alkohol löslich sei, wird nicht angeführt. In Säuren löst es sich leicht auf, ist aber die Auflösung gesättigt, so trübt sie sich durch eine sehr geringe Temperatur-Erhöhung. Was sich ausscheidet, soll das Salz sein. Mit Salpetersäure verbindet es sich ohne Zersetzung und kann unverändert wieder ausgefällt werden. Weinsaures Apirin setzt beim Erwärmen kleine tetraëdrische Krystalle ab. Das in der Wärme ausgefällte essigsaure Salz wird ebenfalls krystallinisch, wenn man es mit siedendem Wasser auswäscht. Von kaltem Wasser wird es mit Beibehaltung seiner früheren Eigenschaften aufgelöst. Das Apirin wird von basischem essigsauren Bleioxyd, aber nicht von Gerbstoff getrübt.

D i g i t a l i n.

Lancelot hat aus der *Digitalis* eine Substanz dargestellt, welche er als eine vegetabilische Salzbase betrachtet, die er *Digitalin* nennt. Das Wasserextract der Digitalis wird mit dem stärksten Alkohol behandelt. Die Lösung wird im Wasserbade abdestillirt, bis der Rückstand weiche Extract-Consistenz besitzt. Dieses Extract wird dann im Wasser aufgelöst, mit stark verdünnter Salzsäure versetzt, so lange dadurch ein gelblicher Niederschlag abgeschieden wird. Dieser Niederschlag wird gewaschen und getrocknet, darauf in Alkohol gelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle entfärbt, und freiwillig verdunsten gelassen, wobei sich das Digitalin am Ende als eine körnige, glänzende, krystallinische, wenig gefärbte Masse absetzt. Es besitzt einen scharfen Geschmack, verändert sich nicht in der Luft, reagirt sowohl auf Lackmus als auch auf Veilchensaft alkalisch, wird von Säuren aufge-

löst, aber durch Wasser wieder ausgefällt; die saure Lösung schmeckt sehr bitter. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zuerst rosenroth und hierauf olivengrün gefärbt. Es soll die wirksame Substanz der Digitalis ausmachen. Die ganzen Angaben scheinen einer Wiederholung zu bedürfen, um verschiedene weniger richtig scheinende Punkte darin aufzuklären, z. B. dass Salzsäure im Ueberschuss einen Körper fällt, welcher wie ein Alkali reagirt.

Daphnin.

Vauquelin hat gezeigt, dass, wenn man den mit kochendheissem Wasser infundirten, zerschnittenen Seidelbast (*von Daphne mezereum*) einige Stunden lang in einem verschlossenen Gefäss maceriren lässt, die Flüssigkeit dann abseiht, sie mit Magnesia vermischt und aus einer Retorte destillirt, so weit, als es ohne Anbrennen geschehen kann, man ein Destillat von scharfem, reizendem Geruch und Geschmack bekommt, welches deutlich und alkalisch reagirt, von Säuren gesättigt wird, und dann concentrirt und zu einem krystallisirten Salze gebracht werden kann. Wird dieses nun in sehr wenigem Wasser aufgelöst und mit Magnesia umdestillirt, so erhält man den basischen Stoff concentrirt. Ist er eine eigenthümliche Salzbasis, so kann sie Daphnin genannt werden; aber Vauquelin lässt es dahin gestellt sein, ob er nicht eine Verbindung von Ammoniak mit einem flüchtigen Pflanzenstoff sei.

III. Klasse.

INDIFFERENTE PFLANZENSTOFFE.

Unter indifferenten Pflanzenstoffen werden solche verstanden, welche nicht bestimmt Säuren oder Basen sind. Eine vollkommene chemische Indifferenz bei einem Stoffe ist an sich unmöglich, denn sie würde voraussetzen, dass diesem Stoff alle Fähigkeit, sich mit anderen zu verbinden, mangele. Wir werden aber finden, dass die unter dieser Abtheilung begriffenen Stoffe sich bald mit Säuren, bald mit Salzbasen, und bald unter einander vereinigen können, aber in Folge von Verwandtschaften, welche nicht so bestimmt sind, wie die, welche zwischen Säuren und Basen bestehen.

Diese Substanzen können unter zwei Abtheilungen gebracht werden, nämlich 1) solche, welche in einer grossen Anzahl Pflanzen von verschiedener Art vorkommen, und die als die allgemeinen näheren Bestandtheile des Pflanzenreichs betrachtet werden können, wie z. B. Stärke, Zucker, Oele, Harze u. s. w.; und 2) solche, welche entweder einer besonderen Species, oder einigen Species von einem gewissen Genus, oder höchstens einigen wenigen Geschlechtern eigenthümlich und gemeinschaftlich sind, wie z. B. Caffein, Gentianin, Piperin u. a. Bei Abhandlung der ersten Abtheilung wird jedes Genus von Stoffen in ein besonderes Capitel zusammengefasst; die Stoffe der zweiten Abtheilung dagegen sollen bei der Anführung der Analyse der einzelnen Pflanzentheile, worin sie enthalten sind, beschrieben werden.

Bei der ersteren dieser Abtheilungen ist es der Fall, dass die unter einer gemeinschaftlichen Benennung begriffenen Stoffe nicht durchaus identisch, sondern in gewissen Verhältnissen von einander unterschieden sind, wenn sie auch in den meisten übereinstimmen; so z. B. haben wir eine groses Anzahl von einander bestimmt unterschiedener, fetter und flüchtiger Oele, mehrere verschiedene Arten von Zucker, von Gummi u. s. w., wodurch wir z. B. mit dem Namen fettes Oel das Genus bezeichnen können, das mehrere Species, wie Leinöl, Baumöl, Mandelöl u. s. w., enthält. Die Erfahrung hat uns hinlänglich gelehrt, dass die generische Aehnlichkeit nicht darauf beruht, dass ein gewisser Stoff, z. B. ein für alle fette Oele gemeinschaftliches fettes Oel, in diesen enthalten sei, und dass die speciellen Verschiedenheiten folglich nicht aus ungleichen, mit diesem Oele vereinigten Stoffen entspringen; es wird dadurch zu einem wichtigen Gegenstand der Untersuchung, die Ursache dieser generischen Aehnlichkeit zwischen specifisch unterschiedenen Körpern aufzufinden. Dass sie in der Zusammensetzung liegt, ist offenbar, was aber das generisch Aehnliche in der Zusammensetzung ausmacht, ist nicht so leicht zu entdeken. Es bietet sich hier zunächst die Vermuthung dar, dass die zu demselben Genus gehörenden Körper eine einigermaassen gleiche procentische Zusammensetzung haben, dass sie aus einer grösseren Anzahl einfacher Atome bestehen, und um ein oder einige Atome eines der Elemente variiren, wodurch

kleine Veränderungen in der Zusammensetzung kleine Abänderungen in den Eigenschaften verursachen und wobei specifische Unterschiede unter Beibehaltung der generischen Aehnlichkeit entstehen. Aber diese so wahrscheinliche Vermuthung wird gleichwohl nicht durch die analytischen Untersuchungen bekräftigt; denn Gummi, Stärke und Zucker haben eine fast so gleiche procentische Zusammensetzung, dass die Ungleichheiten in den Resultaten ihrer Analysen kaum die Grösse von Beobachtungsfehlern mittelmässig gut angestellter Analysen übersteigen, und gleichwohl besitzen diese Körper bestimmte generische Ungleichheiten, während dagegen zwischen dem Rohrzucker und dem Traubenzucker, welche einander so ähnlich sind, eine sehr bedeutende Ungleichheit in der procentischen Zusammensetzung statt findet. Die procentische Zusammensetzung des flüchtigen Lavendelöls kommt der des trocknenden fetten Leinöls sehr nahe, dessen letzteren Zusammensetzung dagegen weit mehr von der des ebenfalls fetten und trocknenden Wallnussöls abweicht. Es geht hieraus hervor, dass diese generischen Aehnlichkeiten nicht hauptsächlich auf einer Aehnlichkeit der relativen Proportionen ihrer Bestandtheile beruhen; aber in diesem Fall bleibt nur übrig, eine Aehnlichkeit in der Art zu vermuthen, nach welcher die Atome der einfachen Körper, indem sie das zusammengesetzte Atom der ersten Ordnung bilden, zusammengepaart liegen, in welchem Falle die Aehnlichkeit in der Construction dieses Atoms die Ursache der generischen Aehnlichkeit und der Ungleichheit in der procentischen Zusammensetzung ist, d. h. der Unterschied in der relativen Anzahl der einfachen Atome in den zusammengesetzten macht den Grund ihrer specifischen Ungleichheiten aus. Aber wenn auch eine solche Ahnung der inneren Ursachen dieser Erscheinungen als völlig wahrscheinlich oder sogar richtig betrachtet werden könnte, so sind wir doch deshalb in reeller Kenntniss nicht weiter gekommen, weil es wahrscheinlich niemals glücken wird, die Eigenthümlichkeit dieser Construction in den zusammengesetzten Atomen zu bestimmen, wenn anders nicht von Seiten der Krystallographie ein Mal eine Möglichkeit, hier weiter einzudringen, eröffnet wird.

Die zu der ersten Klasse gehörenden Pflanzenstoffe sind folgende: Stärke, Gummi, Pflanzenschleim, Zucker, Pflan-

zenleim, Pflanzeneiweiss, Pectin, Pollenin, fette Oele, flüchtige Oele, Harze und Extractivstoffe.

Stärke.

Dieser Stoff kommt in einer grossen Anzahl von Pflanzen vor. Nach Wahlenberg findet sie sich 1) in allen Samen, mit Ausnahme der der herzblattlosen Pflanzen, und in grösster Menge wird sie aus den Samen der Getreidearten und der Gräser gewonnen; 2) in zapfenförmigen, runden, mehrjährigen Wurzeln, mit jährigem Stengel über der Erde; die grösste Menge liegt in den knolligen, wie Kartoffeln, *Convolvulus batatas* und *edulis*, *Helianthus tuberosus*, *Jatropha Manihot* u. a.; 3) im Stamme mehrerer einherzblättriger Pflanzen, zumal der Palmen, wie *Sagus Rumphii*, *Cycas revoluta* und *circinalis* u. a.; dagegen aber findet man sie selten in dem Stamme und den Aesten zweiherzblättriger Pflanzen; 4) in verschiedenen Flechtenarten.

Von der Stärke gibt es mehrere Arten, nämlich *a)* gewöhnliche Stärke, *b)* Inulin, *c)* Moosstärke.

1. *Gewöhnliche Stärke, Amylum.* Man erhält sie am reinsten aus Kartoffeln, welche man zerreibt, auf ein Seihtuch legt, und auf diesem mit Wasser abspült. Das Wasser läuft milchicht durch und setzt die Stärke ab. Man giesst das Wasser ab, wäscht die Stärke einige Mal mit reinem Wasser aus und trocknet sie an der Luft. Die meiste Stärke wird aus Roggen oder Waizen bereitet; die Bereitung geschieht auf zwei Arten: 1) Man lässt den Waizen in Wasser quellen, bis dass er mit Leichtigkeit zerdrückt werden kann, worauf er entweder durch Mühlsteine unter Wasser zermahlen oder auch unter Wasser in Säcken zerpresst wird, so lange als noch das Wasser nach erneuertem Nässen und Pressen der Säcke milchicht wird, wobei sich die Stärke im Wasser aufschlämmt, welches dadurch wie Milch wird, und die Stärke in der Ruhe auf dem Boden absetzt.

Die Samen der Getreidearten enthalten, neben der Stärke, eine eigene Materie, welche man Pflanzenleim nennt, und die ich weiter unten beschreiben werde; diese wird bei der Zerreibung der Samenkörner zum Theil mit der Stärke auf-

geschlämmt, und lässt sich nicht mehr mechanisch davon trennen; da aber diese Substanz in verdünnten Säuren auflöslich ist, so lässt man das die Stärke enthaltende Wasser über der Stärke stehen und sauer werden, wobei sich dann der meiste Pflanzenleim auflöst. 2) Der Waizen oder Roggen wird geschroten und in grossen hölzernen Gefässen mit Wasser vermischt, dem man eine Portion schon gesäuerten Stärkewassers zusetzt. Die Masse kommt dann in Gährung, und der Pflanzenleim wird theils zerstört, theils aufgelöst. Nach 12 bis 14 Tagen nimmt man die saure Flüssigkeit weg und giesst frisches Wasser auf, welches wiederum abgezapft wird, sobald sich die Masse wiedor gesetzt hat. Nun wird die Masse durch ein Haarsieb geseiht, auf dem der gröbste Theil der Kleye zurückbleibt. Nachdem sich die Stärke von Neuem abgesetzt hat und das Wasser abgeflossen ist, liegt die mit durchgelaufene feinere Kleye obenauf und wird weggenommen. Hierauf wird die Masse mit Wasser angerührt und durch ein feines Tuch von Seide geseiht, welches die noch übrige Kleye zurückbehält und die Stärke durchlässt. Die feuchte Stärke wird gewöhnlich in grössern Massen von der Form und Grösse eines Mauersteins zusammengedrückt, an der Luft getrocknet, und zum völligen Austrocknen nachher noch zwischen den Händen in kleinere Stückchen zerbröckelt.

Wird die noch feuchte Stärke in einer, ohngefähr bis zu $+60^{0}$ gehenden Wärme getrocknet, so gelatinirt sie mit dem Wasser zu einer halb durchsichtigen Masse, welche nachher nicht mehr mehlig wird, und nach dem völligen Austrocknen halb durchscheinend und hart wird. Auf diese Art bereitet man den Sago, welcher Stärke aus dem Mark einer Palmenart, des *Sagus Rumphii*, ist, und die Cassava oder Tapioka, welche die Stärke einer übrigens giftigen Wurzel, *Jatropha Manihot*, ist.

Die Stärke liegt in den Höhlungen der Pflanzenzellen in Gestalt kleiner, weisser, glänzender Körner, die jedoch unter dem Microscope keine Krystalltextur zeigen. Jedes Körnchen ist mit einer Art Hülle umgeben, die aus einer in kaltem Wasser vollkommen unlöslichen Modification der Stärke, der sogenannten stärkeartigen Faser, zu bestehen scheint. Fritzsche hat durch eine sehr ausführliche microscopische Untersuchung der Stärkekörner von verschiedenen Pflanzen

die verschiedene innere Structur und variirende äussere Gestalt derselben gezeigt. Da dieses mehr der Pflanzenphysiologie als der Chemie angehört, welche sich nur mit den Eigenschaften der Materie beschäftigt, so muss ich diesen Gegenstand übergehen, indem ich nur hinzu füge, dass die Stärkekörner sich unter dem Microscop im Allgemeinen zusammengesetzt zeigen aus aufeinander liegenden parallelen Lagen von verschiedener Dicke, ohngefähr so, als würden am Tage Lagen von anderer Dicke als in der Nacht gebildet. Uebrigens ist die Materie innerhalb der äussersten härtesten Lage homogen.

In Frankreich hat sich in den letzteren Jahren eine von Raspail bekannt gemachte Meinung über die Textur der Stärkekörner das Bürgerrecht erworben, welche, obwohl im Ganzen unrichtig und mit den einfachsten Versuchen zu widerlegen, doch ziemlich allgemein angenommen worden ist. Raspail fand, dass die Stärke, auf einem Reibsteine mit kaltem Wasser gerieben, sich während dem Reiben in eine halb durchsichtige kleisterartige Masse verwandelte, und schloss daraus, dass die Stärke aus kleinen Bläschen bestehen müsse, umschlossen mit einem im Wasser unlöslichen Tegument, und gefüllt mit einer sehr concentrirten, zähen Lösung von Stärke in Wasser, welche, wenn die Tegumente durchs Reiben zerstört würden, mit dem Wasser in Berührung komme und sich darin auflöse, oder, richtiger, sich damit verdünne, wodurch sich die Kleisterbildung beim Reiben leicht erklären lasse. Dieses hatte er dann durch microscopische Untersuchungen zu bestätigen gesucht, und so viel vermag eine mit vorgefasster Ueberzeugung gepaarte lebhafte Einbildungskraft, dass nicht nur Raspail, sondern auch andere achtungswerthe Naturforscher mit der grössten Deutlichkeit das Zerspringen der Tegumenthülsen und das Ausfliessen der gummiartigen zähen Flüssigkeit, so wie die darauf folgende Vermischung derselben mit Wasser oder mit verdünnten Säuren, wenn diese damit bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt werden, zu sehen geglaubt haben. Aber der kräftigste Beweis gegen eine solche Annahme liegt wohl darin, dass, wenn man durch Reiben der Stärke mit wenig Wasser auf einem Stein einen Kleister hervorbringt, und diesen Kleister hierauf mit sehr viel Wasser, z. B. mit 80 bis 100 Theilen

anrührt, nur sehr wenig in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt, und das Meiste nach einer Weile pulverförmig zu Boden fällt, worauf es, wie wir weiter unten sehen werden, nichts anderes ist, als ein feiner vertheiltes Pulver. Noch ein anderer Beweis gegen die Meinung, dass die Stärke aus kleinen mit einer Flüssigkeit gefüllten Bläschen bestehe, liegt darin, dass die Stärkekörner aus concentrischen Lagen von verschiedener Dicke bestehen. Fritzsche hat gezeigt, dass wenn man Stärkekörner von einer Kartoffel nimmt, welche bereits gekeimt und ausgewachsene Keime getrieben hat, man unter dem Microscop die Körner durchaus uneben abgefressen findet, so dass die verschiedenen Lagen auf der einen Seite ganz, und auf der anderen durchgefressen sind, indem sie mit ihren Kanten unebene, in einander fassende Ringe bilden. Wahrscheinlich wird jene Vorstellung bald allgemein aufgegeben werden. Auch muss ich bemerken, dass sie schon in Frankreich in Guibourt, Caventou, Payen u. a. Widersacher gefunden hat.

Die Stärkekörnchen lassen sich sehr leicht mit Wasser aufrühren und erhalten sich darin lange suspendirt. Die Körnchen der Kartoffelstärke sind etwas grösser, als die von Waizenstärke, zwischen denen übrigens weiter kein Unterschied statt findet, als die mechanische Einmengung von Pflanzenleim in der Waizenstärke, welche letztere indessen grossentheils durch Maceration sowohl mit destillirtem Essig, als mit sehr verdünnter, kalter Lauge davon befreit werden kann.

So wie die Stärke im Handel vorkommt, bildet sie schneeweisse Klumpen, die sich zwischen den Fingern leicht zum feinsten Pulver zerdrücken lassen, oder sie ist auch schon in ein solches Mehl verwandelt (Haarpuder), und giebt beim Drücken einen knarrenden Laut. Ihr spec. Gewicht ist 1,53.

Die charakterisirenden und generischen Eigenschaften, welche allen Arten von Stärke zukommen, sind unter Folgendem begriffen: Sie ist in kaltem Wasser unauflöslich, wird aber von kochendem zu einer schleimigen Flüssigkeit aufgelöst; in Alkohol ist sie unauflöslich. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie in Zucker verwandelt, und mit Salpetersäure in Aepfelsäure und Oxalsäure, ohne Spur von Schleimsäure; ihre Auflösung in warmem Wasser wird von

Bleiessig oder im Allgemeinen von basischen Bleisalzen, und ihre erkaltete Auflösung wird von Galläpfelinfusion gefällt.

Die Stärke verändert sich leicht bei Behandlung mit chemischen Reagentien, und geht in eine, dem Gummi ähnliche Substanz über. Setzt man sie einer höhern Temperatur aus, so dass sie gelinde geröstet wird, ohne aber anzubrennen, so riecht sie wie frisches Brod, und wird dann vollkommen in Wasser auflöslich; diese Auflösung liefert nach der Verdampfung des Wassers eine Substanz, welche sich dem Gummi so ähnlich verhält, dass sie in den Künsten statt dessen gebraucht werden kann. Stärker erhitzt, schmilzt sie halb, verkohlt sich, raucht, entzündet sich mit Flamme und wird zerstört. Bei der Destillation liefert sie die gewöhnlichen Producte der Pflanzenstoffe, saures Wasser, brenzliches Oel und brennbare Gase, und hinterlässt eine blasige Kohle.

Unter den einfachen Körpern verbinden sich nur die Salzbilder damit. Das *Chlor* wirkt auf nassem Wege wenig darauf, wird aber trockene Stärke in Chlorgas gebracht, so wird das Gas absorbirt und die Stärke flüssig, es entwickelt sich etwas Kohlensäuregas, und die Masse wird braun und salzsäurehaltig. Chlorwasser scheint auf die Stärke ohne Wirkung zu sein. — *Bromstärke* wird nach Fritzsche erhalten, wenn man Stärke in Wasser, welches mit ein wenig Salzsäure versetzt worden ist, auflöst, und in diese Auflösung eine concentrirte Lösung von Brom in Wasser tropft, wobei die Verbindung mit pomeranzengelber Farbe niederfällt. Die Verwandtschaft des Broms zur Stärke ist jedoch so gering, dass es beim Trocknen davon wieder abdunstet. Der Niederschlag wird sogar in derselben Flüssigkeit nach einiger Zeit farblos. Durch Kochen wird daraus das Brom schnell ausgetrieben. Durch gelinde Erhitzung geht die Farbe zwar auch verloren, aber sie kommt dann nach der Abkühlung, obwohl blasser, wieder zum Vorschein.

Die Verbindung der Stärke mit *Jod* ist um so merkwürdiger, und es wurde ihrer schon im ersten Theile als eines der besten Entdeckungsmittel des Jods erwähnt. Nach der ungleichen Menge der Stärke ist sie röthlich, violett, blau oder sogar schwarz. Diese Verbindung erhält man, wenn ein Gemenge von Stärke und Wasser entweder mit einer Auf-

lösung von Jod in Alkohol übergossen oder blos mit pulverförmigem Jod vermischt wird. Dabei werden die Körner durch ihre ganze Masse schwarz gefärbt. Auf folgende Weise wird die Jodstärke rein erhalten: Man bereitet aus Kartoffelstärke durch Kochen mit Wasser einen festen Kleister, und versetzt diesen nach der Abkühlung mit so viel Salzsäure, dass alles flüssig wird, wozu eine gelinde Erwärmung zu Hülfe genommen werden kann. Die Lösung wird dann filtrirt und mit einer Lösung von Jod in Alkohol so lange versetzt, als noch ein blauer Niederschlag gebildet wird, wobei man Acht haben muss, dass nicht zu viel Jodlösung zugefügt werde, weil durch deren Alkohol sonst freie Stärke gefällt werden würde. Der Niederschlag wird auf ein Filter genommen, abtropfen gelassen, mit in kleinen Portionen aufgegossenen Wassers ausgewaschen, wobei, nach Entfernung der Salzsäure, sich die Verbindung in Wasser löst, und wenn daher das abfliessende Wasser intensiv blau gefärbt ist, giesst man kein Wasser mehr auf, sondern trocknet den auf dem Filtrum gebliebenen Rückstand im luftleeren Raum über Schwefelsäure, nachdem man ihn von dem Filtrirpapier abgenommen und auf ein Uhrglas gebracht hat. Man erhält dann eine gummiartige, schwarzbraune, stark glänzende Masse, welche im völlig trocknen Zustande sich leicht pulvern lässt, aber zähe wird, wenn sie hycroscopisches Wasser aufnimmt. Im Wasser löst sie sich leicht und vollkommen mit schöner blauer Farbe, und wird durch Abdunsten im luftleeren Raum unverändert in trockener Gestalt wieder erhalten. Ebenso hinterbleibt sie auch nach freiwilliger Verdunstung unverändert. Sie kann auch mit Alkohol aus ihrer Lösung gefällt werden, wobei jedoch nicht zuviel Alkohol zukommen darf, weil dadurch die Verbindung zersetzt werden kann. Wird eine Lösung der Jodstärke in Wasser erhitzt, so verliert sie ihre Farbe. Ist die Lösung sehr verdünnt, so findet dieses bei + 71° bis + 72° statt, ist sie aber concentrirter, so verschwindet die Farbe erst bei + 90°. Beim Erkalten kommt die Farbe wieder zum Vorschein, wenn die Lösung nicht gekocht worden war, in welchem Fall sie ausbleibt, kann aber durch ein wenig Chlor, sowie durch Salzsäure und Oxalsäure wieder hervorgebracht werden. Da die Farbe nicht wieder kommt, so scheint das Jod auf Kosten des

Wassers in ein Gemisch von Jodsäure und Jodwasserstoffsäure übergegangen zu sein, die durch die erwähnten Säuren und durch das Chlor wieder zersetzt werden. Durch fortgesetztes Kochen wird das Jod ausgetrieben und die Stärke frei. Die blaue Lösung verliert ihre Farbe durch den Einfluss des Sonnenlichts, durch regulinische Metalle, schwefelige Säure, arsenige Säure, Schwefelwasserstoff, Quecksilberchlorid, Alkalien und Salzbasen, so wie auch endlich durch Alkohol. Die durch Alkalien bewirkte Entfärbung wird durch Säuren wiederhergestellt. Schwefel wirkt nicht entfärbend darauf. Säuren fällen die Jodstärke aus ihrer Auflösung im Wasser, sie setzt sich aber nur langsam ab; Blutlaugenkohle fällt das Jod aus, und wirkt auf diese Weise entfärbend. Die Verbindung besteht nach Lassaigne's Analyse aus 41,79 Jod und 58,21 Stärke, was einem Atom Stärke und einem Doppelatom Jod entspricht.

So lange die äussere Umhüllung unverletzt ist, wird die Stärke von kaltem *Wasser* nicht angegriffen, wenn man aber die Stärke auf einem Reibsteine reibt, so wird die Umhüllung nach und nach zerrissen, und die Stärke verwandelt sich in ein graulich-weisses Pulver, welches, in ein wenig kalten Wassers vertheilt, augenblicklich aufquillt und einen durchsichtigen Kleister bildet. Mischt man die gemahlene Stärke mit der hundertfachen Menge Wassers, so bildet sie damit keinen Kleister, aber das Pulver der Stärke wird durchsichtig unter dem Wasser, welches davon 1/9 auflöst, während 8/9 zu Boden des Gefässes fallen, und ihre pulverige Gestalt beibehalten. Vermehrt man die Menge des Wassers, so löst sich noch mehr Stärke auf, so dass am Ende nur noch die Hüllen allein ungelöst bleiben. Lässt man die Stärke im Wasser einweichen, dessen Temperatur 60° überschreitet, so dehnen sich die Hüllen aus, zerspringen, und die ganze Masse verwandelt sich in Kleister, welcher, wenn man reine Stärke angewendet hat, geschmacklos ist.

Man hat bemerkt, dass Stärke von ungleichen Pflanzen ungleiche Temperatur erfordert, und das Wasser ungleich stark schleimig macht. Diese Kleisterbildung ist nicht als eine Auflösung zu betrachten, sondern sie ist eine Aufquellung im Wasser, wobei sie, wie ein Schwamm, dieses einsaugt, und es wieder fahren lässt, wenn man sie auf eine poröse

Masse legt, deren Poren das Bestreben haben, das Wasser mit der Stärke oder dem Kleister zu theilen; wird sie z. B. auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier gelegt, und dieses, so oft es feucht geworden ist, mit neuem vertauscht, so vermindert sich ihr Volum und Wassergehalt unaufhörlich, bis sie zuletzt zu einer hornartigen Masse eintrocknet, die nach dem Pulvern, bei neuer Behandlung mit heissem Wasser, dieselbe Erscheinung darbietet. Diese Eigenschaft, im Wasser zu einer nicht aufgelösten gallertartigen Masse anzuschwellen, macht das Charakteristische des Schleims im Thierreich aus, und wir werden sie später noch bei einem und dem andern Pflanzenstoffe wieder finden. Aber ausser diesem Aufquellen wird auch wirklich eine Portion Stärke im Wasser aufgelöst; das warme Wasser enthält viel mehr aufgelöst, als das kalte, und daher kommt es, dass wenn Stärke mit dem 40 bis 50fachen Gewichte Wassers gekocht wird, die warme Flüssigkeit eine ordentliche Auflösung ist, die beim Erkalten die Stärke absetzt und zu Kleister wird; und wird die Stärke in dem 60 bis 80fachen Gewichte Wassers aufgelöst, so setzt sie erst nach langer Ruhe und in der Kälte die aufgequollene Masse in gallertartigen Klumpen ab. Durch eine hinreichende Menge Wassers kann sich die ganze Menge von Stärke nach dem Erkalten aufgelöst erhalten. Wenn man die Stärke in kochendem Wasser auflöst, so bleiben die zersprungenen Hüllen ungelöst zurück, setzt man aber das Kochen fort, so gelangt man dahin, sie, wie es mit der stärkeartigen Pflanzenfaser geschieht, aufzulösen und sie geben in diesem Falle eine der Lösung der Stärke analoge Flüssigkeit. (Siehe weiter unten den Artikel: Faser der reifen Früchte.) Nach Vogel kann aus einer kleisterartigen Auflösung die Stärke durch Gefrieren und Aufthauen der Flüssigkeit wieder in Pulverform erhalten werden, was auf keine andere Art glückt. Langes Kochen oder Abdampfung der Auflösung der Stärke verändert sie nach und nach, und bringt sie dem auflöslichen Zustand nahe, in welchen die Stärke durch Rösten versetzt wird. Dadurch geschieht es auch, dass die aufgelöste Stärke nach Abdampfung der Flüssigkeit dem grössten Theile nach wieder von kaltem Wasser aufgenommen wird. Vogel giebt dagegen an, dass Stärke, vier Tage lang mit Wasser gekocht, das beim Abdampfen immer wieder ersetzt wurde, ein bitteres,

in der Flüssigkeit aufgelöstes Gummi, aber zugleich auch eine hornartige in der Flüssigkeit unauflösliche Masse gab. Sowohl die schleimige Stärke, als die Auflösung sind wasserklar und durchsichtig. Die Unklarheit, welche der Kleister oft hat, kommt theils von unaufgelöster Stärke, theils von anderen unaufgelösten, derselben eingemengten Stoffen. Sowohl der aufgelöste, als der blos gelatinirte Theil zeigen gleiche Reaction auf Jod, Bleiessig und Galläpfelinfusion.

Wird eine mit Wasser gekochte Stärke, bei oder ohne Zutritt der Luft, sich selbst überlassen, so verändert sie sich sehr bedeutend, zumal wenn man das Austrocknen dabei verhindert *); die Stärke verwandelt sich dabei in Zucker, der nach einem oder zwei Monaten und bei gewöhnlicher Sommertemperatur (+ 19° — 24°) zwischen ⅓ und der Hälfte vom Gewicht der angewandten Stärke ausmacht, in Gummi, in wenig veränderte kleisterartige Stärke und bisweilen in eine harzähnliche Materie. Dabei wird die Luft wenig von der Stärke verändert, etwas Sauerstoffgas wird in Kohlensäuregas verwandelt, und stellt man den Versuch in verschlossenen Gefässen an, so findet man, dass sich kleine Mengen sowohl von Wasserstoffgas als Kohlensäuregas entwickeln. Hieraus sieht man, dass der Zutritt der Luft keine nothwendige Bedingung zu diesen Veränderungen ist; hat aber die Luft vollkommnen Zutritt, und wird das verdunstete Wasser täglich ersetzt, so wird der Kleister nach wenigen Tagen flüssig, ohne zu schimmeln, und wird er nach Verlauf eines Monats zur Trockne abgedampft und bei + 100° getrocknet, so wiegt er wenig mehr, als ⅘ vom Gewicht der angewandten Stärke, während dagegen beim Ausschluss der Luft, die getrocknete Masse sehr nahe das Gewicht der angewandten Stärke hat. Die Veränderungen, welche die Stärke auf diese Weise erleidet, sind von de Saussure untersucht worden, und die einzelnen Resultate davon machen am besten das Verhältniss deutlich.

A. in der folgenden Aufstellung ist der Rückstand von 100 Theilen Waizenstärke, mit 1200 Th. Wassers zu Kleister gemacht, der zwei Jahre lang auf einer flachen Schaale stehen

*) Waizenstärke wird dabei gewöhnlich stinkend, wie faulendes Fleisch, was von eingemengtem Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss herrührt.

stehen gelassen wurde, worauf ein grauer, schimmliger, geruchloser, nicht klebriger, halbflüssiger Teig zurückblieb, welcher Lackmus nicht röthete, und, bei + 100° getrocknet, 0,8 vom Gewicht der ebenfalls bei + 100° getrockneten Stärke betrug.

B. ist ein gleich beschaffener Kleister, welcher 38 Tage lang in einer wohl verkorkten, ganz wenig Luft enthaltenden Flasche gelassen wurde. Die getrocknete Masse wog 100,2 vom Gewicht der angewandten Stärke.

C. ist ein ähnlicher, 38 Tage lang unter öfterem Umrühren und Ersetzen des Wassers dem Zutritt der Luft ausgesetzter Kleister. Der trockne Rückstand wog 0,83.

D. ein ähnlicher Kleister, aber von Kartoffelstärke, in einer Flasche mit Gasentwickelungsröhre 42 Tage lang stehen gelassen. Gab 8,7 Cubikcentimeter Gas auf jeden Gramm Stärke, wovon 7,22 Wasserstoffgas und 1,48 Kohlensäuregas waren, welche also dem Gewichte nach, zu dem der Stärke, eine höchst geringe Quantität ausmachen. Die trockne Masse wog 100 oder eben so viel wie die Stärke.

E. dieselbe Masse, gleich lange Zeit der Luft ausgesetzt; der Rückstand wog 0,853.

Die Analyse dieser Rückstände gab:

	A.	B.	C.	D.	E.
Zucker	37,00	47,4	49,7	35,4	30,4
Gummi	10,00	23,0	9,7	17,5	17,2
Etwas veränderter Kleister .	14,30	8,0	5,2	18,7	17,0
Unaufgelöste Stärke . . .	5,83	4,0	3,8	9,4	9,3
Holzartige Stärke	10,53	10,3	9,2	7,0	4,4
Kohle	Spur	Spur	0,3	Spur	0,2
Weiches Harz	0,30	—	—	—	—
Verlust	—	—	—	6,0	—
	77,96	92,7	77,9	94,0	78,5

Beim Behandeln dieser Rückstände mit kaltem Wasser lösten sich Gummi und Zucker auf, die durch Alkohol getrennt wurden, indem dieser den Zucker auflöst und das Gummi fällt. Wird das in kaltem Wasser nicht Aufgelöste mit kochendheissem behandelt, so löst sich die wenig veränderte, kleisterförmige Stärke auf, welche Saussure *Amidine* nennt. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich,

löst sich aber in allen Verhältnissen in Wasser von + 60° auf, und eine Auflösung, welche bis zu ¼ ihres Gewichts enthält, gelatinirt nicht mehr; stärker concentrirt, schlägt sich daraus eine weisse, undurchsichtige Masse nieder, und völlig eingetrocknet, wird sie halbdurchscheinend, hart und leicht zu pulvern. Sie behält alle Reactionen der Stärke auf Jod, Barytwasser, Bleiessig und Galläpfelinfusion bei. — Die unaufgelöste Portion von eingemengter mehlförmiger Stärke im Kleister, welche allen Veränderungen entgangen war, wurde mit lauer, sehr verdünnter Schwefelsäure ausgezogen. Hierauf blieb noch eine Materie unaufgelöst, die von einer verdünnten (1/12 Hydrat enthaltenden) Auflösung von kaustischem Kali aufgenommen, und daraus durch verdünnte Schwefelsäure in Gestalt eines leichten, gelben Pulvers gefällt wurde, welches sich mit Jod bläute, beim Trocknen zusammenbackte, schwarz wurde und einen glasigen, glänzenden Bruch bekam. Dies ist die Substanz, welche de Saussure holzartige Stärke nannte. Es ist ungewiss, ob diese Materie aus der Stärke gebildet wird, oder, wie es am wahrscheinlichsten ist, von den Hüllen der Stärkekörner herrührt. Nach Ausziehung dieser Substanz löst Alkohol aus dem Rückstand bisweilen ein Harz auf, und zuletzt bleibt Kohle übrig, die während der Veränderung der Stärke abgeschieden wurde, und die Producte braun färbt.

Ist die Stärke bei dieser freiwilligen Veränderung mit Pflanzenleim vermischt, so verwandelt sie sich öfters innerhalb 12 Stunden in Zucker. Beim Pflanzenleim werde ich auf diese wichtige Erscheinung zurückkommen.

Die Stärke ist in *Alkohol* und *Aether* unauflöslich, und aus ihrer Auflösung, sowohl in Wasser als in verdünnten Säuren, wird sie von ersterem niedergeschlagen.

Die Stärke wird von verdünnten *Säuren* zu einer klaren und dünnfliesenden Flüssigkeit aufgelöst. Durch längere Zeit fortgesetztes Kochen dieser Auflösung verwandelt sich die Stärke zuerst in Gummi und nachher in Zucker. Ich werde weiter unten beim Traubenzucker diesen Process beschreiben. De Saussure hat eine krystallisirte Verbindung von Schwefelsäure mit Stärke entdeckt, welche man erhält, wenn man 1 Th. Stärke bei gelinder Wärme in 3 Th., zuvor mit 36 Th. Wassers verdünnter, Schwefelsäure auflöst, und die Auflösung

mit Alkohol vermischt, welcher eine, mit Stärke gemengte, krystallinische Verbindung niederschlägt; der Niederschlag wird mit Spiritus gewaschen und darauf in einer geringen Menge kalten Wassers aufgelöst, welches beim freiwilligen Abdampfen lange, schmale Nadeln von schwefelsaurer Stärke gibt. Die Mutterlauge enthält freie Säure, die man von den Krystallen mit Spiritus abspühlt. Die Krystalle werden nicht vollständig von Wasser aufgelöst, welches immer etwas Stärke abscheidet und sauer wird. Die ausgeschiedene Stärke wird von Jod nicht blau, sondern weinroth. Fritzsche gelang es nicht, diese Verbindung hervorzubringen. — Von concentrirter Schwefelsäure wird die Stärke langsam zu einer, zuerst purpurnen, dann steifen, schwarzen Masse gelöst, die schwefligsaures Gas entwickelt, und woraus Wasser eine kohlige Materie abscheidet. Salpetersäure löst die Stärke leicht auf, und zersetzt sie in der Wärme in Aepfelsäure und Oxalsäure, ohne Spur von zugleich gebildeter Schleimsäure. Von Stärke aus den Getreidearten erhält man dabei zugleich ein gelbliches, auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich abscheidendes Fett, welches von eingemengtem Pflanzenleim herzurühren scheint. Vertheilt man die Stärke in concentrirter Salpetersäure, und fügt dem erhaltenen Kleister eine gleiche Gewichtsmenge Schwefelsäure hinzu, so entwickelt sich viel Stickstoffoxydgas. Zugefügtes Wasser löst dann die Säuren und das Gummi aus dieser Masse auf, und lässt eine kleisterähnliche Materie zurück, welche, getrocknet und pulverisirt, an Alkohol, welchen man damit kocht, eine eigenthümliche Substanz abgiebt, welche Wall entdeckt und *Amylonin* genannt hat. Diese setzt sich beim Erkalten aus dem Alkohol ab, in Gestalt einer weissen, unkrystallisirbaren Materie, welche im Wasser zusammenbackt, an den Zähnen klebt, und im Aeusseren dem Wachs gleicht, aber nicht schmilzt. Sie reagirt weder sauer noch alkalisch, löst sich in kochendem Wasser auf, und setzt sich daraus als eine braune Kruste ab, wenn man das Wasser wegdunstet. Im Aether löst sie sich nicht auf. Bei der allgemeinen Beschreibung der Einwirkung der Säuren auf organische Substanzen werde ich eines eigenthümlichen Körpers erwähnen, in welchen die Stärke und verschiedene andere Pflanzenkörper durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure ver-

wandelt werden. — Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst die Stärke langsam auf, und wird die Flüssigkeit damit gesättigt, so wird sie braun und dick.

Mit *Salzbasen* vereinigt sich die Stärke begieriger, als mit Säuren. Eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat bildet, mit Stärke zusammengerieben, eine durchsichtige, gallertartige, sowohl in Alkohol als in Wasser auflösliche Verbindung, woraus die Stärke durch Säuren gefällt wird. Verdünnt man die klare Gelée mit viel Wasser, so wird sie opalisirend. Kartoffelstärke ist in Alkali leichter auflöslich, als Waizenstärke. Mit Baryterde und mit Kalkerde bildet die Stärke unauflösliche Verbindungen, welche sich beim Vermischen einer wässrigen Auflösung von Stärke mit Baryt- oder Kalk-Wasser niederschlagen. Mit Bleioxyd erhält man die Stärke verbunden, wenn eine kochendheisse Auflösung von Stärke mit einem Ueberschuss entweder von basisch essigsaurem oder basisch salpetersaurem Bleioxyd (letzteres in einer im Kochen gesättigten Auflösung) vermischt wird, wobei sich die Stärke mit der überschüssigen Base vereinigt und das Salz in neutrales verwandelt. Der Niederschlag ist weiss, käseartig und schwer. Er besteht aus 72 Th. Stärke und 28 Th. Bleioxyd. Dieses nähert sich, zufolge des Atomgewichts, welches ich weiter unten anführen werde, einem Atome Bleioxyd auf 2 Atome Stärke, aber mit einer Abweichung, welche wahrscheinlich davon herrührt, dass es mehrere Verbindungsstufen gibt, und dass die gefällte Verbindung des Biamylats wahrscheinlich eine geringe Einmischung von einem neutralen Amylat enthält.

Von Verbindungen der Stärke mit *Salzen* hat man nur sehr wenige bemerkenswerthe. Bucholz und Schiller haben gezeigt, dass Auflösungen von Stärke durch *Borax* coagulirt werden, indem sich dieser mit der Stärke vereinigt und damit niederschlägt. Dies kommt nicht der Borsäure zu, und der Niederschlag wird durch alle freie Säuren, selbst durch Essigsäure, sowie von weinsaurem Kali verhindert, weil die Säuren die Borsäure frei machen, und das letztere Salz den Borax in *Tartarus boraxatus* verwandelt. Vauquelin hat gefunden, dass eine Auflösung von Stärke in kochendheissem Wasser so viel *phosphorsaure Kalkerde* aufnimmt, dass sie sowohl von Oxalsäure als neutralen Blei-

salzen gefällt wird. — Man hat eine Verbindung von Stärke mit *Berlinerblau*, welche im Handel als eine schöne hellblaue Farbe vorkommt. Sie wird erhalten, wenn die Stärke in einem Eisenoxydsalz, gleich wie beim Färben eines Zeugs, gebeizt und hierauf in eine Lösung von Kaliumeisencyanür gelegt wird, bis sie blau geworden ist, worauf sie gewaschen und getrocknet wird. Ist die Farbe nicht rein blau, so muss das erste Waschwasser ein wenig freie Säure enthalten. Wird 1 Th. Berlinerblau mit 4 Th. Stärke und viel Wasser gekocht, so wird die Flüssigkeit, noch ehe sie aufkocht, zuerst grün, dann braun, und setzt eine Substanz ab, die von Säuren nicht blau wird. Die filtrirte Flüssigkeit dagegen lässt beim Vermischen mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau fallen, und giebt nach dem Abdampfen eine schlüpfrige Masse, die sich nach dem völligen Eintrocknen wieder leicht in Wasser auflöst, und deren eigentliche Zusammensetzung wohl ausgemittelt zu werden verdient.

Mit *Galläpfelinfusion* bildet die Stärke einen hellgelben, in kochendheissem Wasser leicht auflöslichen Niederschlag. Man erhält ihn am besten in Menge, wenn Stärke, durch Kochen in einer Infusion von Galläpfeln aufgelöst, kochendheiss filtrirt wird, worauf sich beim Erkalten die Verbindung absetzt. Sie fängt nicht eher an, sich auszuscheiden, als bis die Temperatur unter +49° gekommen ist. Nach dem Trocknen ist sie braungelb, durchscheinend, spröde und von zusammenziehendem Geschmack. Spiritus zieht daraus einen Theil Gerbsäure aus und färbt sich braun. Mit Ueberschuss an Gerbsäure ist die Verbindung in kaltem Wasser etwas leichter auflöslich. Eine entsprechende Verbindung mit Stärke erhält man auch mit der Chinagerbsäure, aber künstlicher Gerbstoff gibt keinen Niederschlag.

Die Stärke ist von mehreren Chemikern analysirt worden, von Gay-Lussac und Thénard, Prout, Marcet d. J., Ure, Guerin Vary, Brunner und von mir. Ich will davon nur die Analysen anführen, welche einigermaasen übereinstimmen:

	G. L. u. Th.		Berz.		Br.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	43,55	—	44,25	—	44,67	—	12	—	44,91
Wasserstoff	6,77	—	6,67	—	6,36	—	20	—	6,11
Sauerstoff	49,68	—	49,08	—	48,97	—	10	—	48,98

Hiernach ist das Atomgewicht = 2012,38. Nach der Berechnung aus der vorhin erwähnten Bleioxydverbindung glaubte ich früher, dass die Stärke nach der Formel $C^7 H^{13} O^6$ zusammengesetzt betrachtet werden könnte. Liebig aber hat gezeigt, dass alle Umstände in Betreff der Umwandlungen der Stärke mit dem obigen, nach den Analysen berechneten Resultate so übereinstimmen, dass kein Grund vorhanden ist, dieses nicht vorzugsweise anzunehmen. Auch werden wir weiter unten bei der Verwandlung der Stärke in Zucker finden, dass kein anderes Zusammensetzungsverhältniss dabei denkbar ist. Hierbei ist es noch bemerkenswerth, dass Milchsäure und Stärke gleiche procentische Zusammensetzung haben, ein Atom Stärke aber doppelt so schwer ist, als das der Milchsäure.

De Saussure's Analyse der Waizenstärke weicht etwas von den vorhergehenden ab. Sie gab Kohlenstoff 45,39, Wasserstoff 5,9, Stickstoff 0,40 und Sauerstoff 48,31.

2. *Inulin.* Diese Stärkeart ist von Valentin Rose in der Wurzel von *Inula Helenium* (Alantwurzel) entdeckt worden, von der sie ihren Namen hat. Sie ist nachher Helenin, Alantin, Datiscin und Dahlin genannt worden. Man hat sie in den Wurzeln von *Angelica Archangelica*, von *Anthemis Pyrethrum*, von *Colchicum autumnale*, von *Georgina (Dahlia) purpurea*, in den Erdäpfeln (*Helianthus tuberosus*), in der Wurzel von *Cichorium intybus* und *Leontodon taraxacum* gefunden, und wahrscheinlich findet sie sich im Allgemeinen in der Familie der Astereen; sie ist ausserdem gefunden worden im Hanf (*Datisca cannabina*), in *Lichen fraxineus* und in *Lichen fastigiatus*. In der Georginenwurzel sind 10, in den Erdäpfeln 3, in der Alantwurzel 11⅒, in der Löwenzahnwurzel 12, und in der Wurzel von Cichorium intybus 12¼ Procent Inulin enthalten.

Das Inulin bereitet man am vortheilhaftesten aus der Wurzel der Georgina; es ist aber auch leicht aus der Alantwurzel und aus den Erdäpfeln zu gewinnen. Die letzteren werden zerrieben, ausgepresst, hierauf mit Wasser gekocht und die Auflösung kochendheiss durch Leinen geseiht. Wenn sie nicht klar ist, so kann sie mit Eiweiss geklärt werden. Sie wird hierauf abgedampft, bis sich auf ihrer Oberfläche eine Haut zeigt; man lässt sie dann erkalten, und dabei setzt

sich das Inulin pulverförmig ab. Man nimmt es auf's Filtrum, wäscht es gut aus und trocknet es. Liebig bereitet es aus den Wurzeln der Georginen (Dahlia) auf folgende Weise: Man zerreibt die Wurzeln zu einem Brei, legt diesen auf ein Haarsieb, und lässt so lange einen dünnen Wasserstrahl darauf fliessen, als noch das Wasser milchig abläuft. Das Inulin setzt sich als ein blendend weisses Pulver allmälig zu Boden und die Flüssigkeit lässt sich davon abgiessen. Es wird noch einigemal mit frisch aufgegossenem Wasser umgerührt und wieder absetzen gelassen, bis das darüber stehende Wasser vollkommen klar ist. Wenn sich das Inulin, wie es zuweilen geschieht, schwer absetzt, so erhitzt man das Wasser mit demselben zum Kochen, wodurch das Pflanzeneiweiss zerrinnt, welches man abschäumt. Nach einigen Tagen setzt sich das Inulin wieder ab.

Das Inulin ist weiss, pulverförmig und äusserst fein, hat keinen Geschmack und Geruch, und 1,356 spec. Gewicht. Bis etwas über + 100° erhitzt, verliert es Wasser und schmilzt; nach dem Erkalten bildet es eine grauliche, schuppige Masse, die sich leicht pulvern lässt. Sie schmeckt süsslich gummiartig, und Alkohol zieht daraus eine braune Substanz aus und hinterlässt ein in Wasser in allen Verhältnissen lösliches Gummi. In offenem Feuer und bei der Destillation verhält sich das Inulin wie Stärke, gibt aber kein brenzliches Oel. Von Jod wird es gelb und in kaltem Wasser auflöslich.

Es wird in sehr geringer Menge von kaltem Wasser aufgelöst; 100 Theile davon nehmen 2 Theile Inulin auf; in kochendem Wasser löst es sich aber in Menge auf; die Auflösung ist schleimig, aber nicht kleisterartig. Beim Einkochen setzt es sich in Gestalt einer schleimigen Haut auf die Oberfläche und beim Erkalten in Pulverform ab. Wird es oft aufgelöst und lange gekocht, so verliert es die Eigenschaft, beim Erkalten wieder niederzufallen, und wird gummiähnlich. Wird Inulin in der Wärme getrocknet, so bildet es, wie Sago, harte, gelbliche, durchscheinende Massen.

In kaltem Alkohol ist es unauflöslich und wird dadurch aus Wasser niedergeschlagen, aber von kochendem wird es etwas aufgenommen und setzt sich daraus beim Abdampfen wieder unverändert ab.

Von verdünnten Säuren wird es leicht aufgelöst. Durch

Kochen mit denselben bildet es noch leichter Zucker, als gewöhnliche Stärke. Von Salpetersäure wird es in Aepfelsäure und Oxalsäure, ohne Spuren von Schleimsäure, verwandelt.

Zu Salzbasen verhält sich das Inulin gerade wie die Stärke. Es wird von kaustischem Kali aufgelöst und daraus durch Säuren niedergeschlagen. Von Barytwasser wird seine Auflösung gefällt, aber dieser Niederschlag ist in kochendem Wasser auflöslich. Von Strontian- und Kalk-Wasser wird es nicht gefällt.

Seine Auflösung wird von Galläpfelinfusion niedergeschlagen, und beim Erhitzen des Gemisches bis zum Kochen löst sich der Niederschlag wieder auf. Wenn Inulin und gewöhnliche Stärke in einer Auflösung mit einander vermischt sind, so fällt Stärke mit dem Inulin nieder, wenn letzteres vorherrscht; ist aber die Stärke im Ueberschuss, so bleibt das Inulin in der Auflösung.

Die Zusammensetzung des Inulins ist nicht untersucht.

3. *Moosstärke.* Mehrere Flechten enthalten Stärke, welche der gewöhnlichen sehr ähnlich ist, ausgenommen, dass sie sich nicht mehlförmig in der Pflanze abgesetzt findet. Sie ist vorzüglich in dem Isländischen Moos (*Cetraria Islandisa Ach.*) gefunden worden; sie findet sich aber auch in *Lichen plicatus* und *Lichen barbatus.* Aus dem Isländischen Moos erhält man sie auf folgende Art: Es wird fein zerhackt und auf jedes Pfund mit 18 Pfund Wassers übergossen, worin man vorher 2 Loth gereinigte Pottasche aufgelöst hat. Das Gemenge wird, unter öfterem Umrühren, 24 Stunden lang stehen gelassen. Das Alkali zieht aus dem Moose einen in Wasser fast unauflöslichen bitteren Bestandtheil, und die Flüssigkeit färbt sich ganz braun. Man legt das Moos auf Leinen, damit die Lauge abfliesst, und macerirt es dann mit erneuerten Antheilen Wassers, so lange als dieses noch bitter oder alkalisch wird. Das Moos darf nicht gepresst werden, weil während dieser Behandlung viel Stärke lose geworden ist, und dem Wasser in kleinen, durchsichtigen Klumpen mit folgt. Hierauf wird das Moos mit 9 Pfund Wasser gekocht, bis dass nur 6 Pfund übrig sind, die Auflösung noch kochendheiss durch Leinen geseiht und das Unaufgelöste ausgepresst. Die geseihte Flüssigkeit ist klar und

farblos, sie bedeckt sich beim Erkalten mit einer Haut und gestehet zuletzt zu einer undurchsichtigen, graulichen Gallert, die sich nach und nach zusammenzieht, springt und die Flüssigkeit, worin sie zuvor aufgelöst war, auspresst; wird sie in einem leinenen Tuche aufgehängt oder auf Löschpapier gelassen, so fliesst die Flüssigkeit allmälig aus. Vollkommen ausgetrocknet, ist sie schwarz, knochenhart und im Bruche glasig. Nach Guerin-Vary wird sie von der schwarz färbenden Substanz befreit erhalten, wenn man ihre siedendheisse Lösung filtrirt und mit Alkohol fällt. Der gelatinöse Niederschlag ist farblos, er wird gewaschen und getrocknet, worauf diese Moosstärke nur gelblich gefärbt ist. In Wasser schwillt sie wieder auf, und verliert jene Farbe, die von einem unauflöslich gewordenen Extractivstoff herrührt; in kochendheissem Wasser aufgelöst, gibt sie nun nach dem Erkalten eine ganz farblose Gelée, die indessen undurchsichtig ist. Sie ist ganz ohne Geschmack, hat aber einen geringen Moosgeruch, welcher im Allgemeinen allen aus Moosarten ausgezogenen Stoffen hartnäckig anhängt. In Alkohol oder Aether ist sie nicht auflöslich. Sie enthält keinen Stickstoff und liefert gleiche Verbrennungs- und Destillations-Producte wie Kartoffelstärke. In geringem Grad ist sie in kaltem Wasser auflöslich, und das Wasser, welches aus der zum zweiten Mal aufgelösten Gelée der Stärke abfliesst, enthält höchst unbedeutend davon aufgelöst. Wird ihre Auflösung in kochendheissem Wasser durch Kochen concentrirt, so setzt sich die Stärke auf der Oberfläche in Gestalt einer Haut ab, die allmälig zu einem runzlichen Körper zusammenschrumpft und eintrocknet, und, für sich genommen, alle Eigenschaften der Stärke unverändert zeigt. Diese Haut verhindert sehr bedeutend die Concentrirung der Flüssigkeit durch Einkochen. Durch lange fortgesetztes oder öfters wiederholtes Kochen verliert die Moosstärke ihre Eigenschaft zu gelatiniren. 1 Th. frische Moosstärke gibt mit 23 Th. Wassers Gelée. — Chlor, in eine warme concentrirte Auflösung geleitet, verändert dieselbe nicht wesentlich, und die Stärke gelatinirt nachher eben so gut. Jod färbt dieselbe schwach zwischen braun und grün. Wird Jod, in Alkohol aufgelöst, mit einer warmen Auflösung der Stärke in Wasser vermischt, so schlägt es sich anfangs nieder, hierauf löst es sich aber wieder zu

einer grünbraunen Flüssigkeit auf, die nach 24 Stunden nur einen schwachen Stich in's Blaue zeigt. — Verdünnte Säuren lösen die Moosstärke mit Verlust ihrer Eigenschaft, zu gestehen, auf, zumal wenn sie etwas damit digerirt werden, und durch ihre fortgesetzte Einwirkung bei anhaltendem Kochen verwandelt sich die Stärke in Gummi und darauf in Zucker. Salpetersäure löst die trockene Gelée in der Digestion sehr leicht auf, und lässt ein schwarzbraunes Pulver, ähnlich dem vom Wasser zurückgelassenen, unaufgelöst zurück. Die Auflösung gibt bei fortgesetzter Digestion Oxalsäure und dieselbe nicht krystallisirende Säure, welche der Zucker gibt, aber, nach Vary, in viel grösserer Menge, als sie von den meisten anderen Substanzen erhalten wird. Dabei entsteht keine Schleimsäure.

Gleich der gewöhnlichen Stärke verbindet sie sich mit Salzbasen; sie wird von kaustischem Kali aufgelöst, wird nicht von Barytwasser, dagegen aber stark von basischen Bleisalzen gefällt. Zu borsaurem Natron und zu Galläpfelinfusion verhält sie sich ganz so, wie gewöhnliche Stärke.

Diese Stärkeart ist von Guerin-Vary analysirt worden, welcher sie zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	39,33	—	5	—	40,19
Wasserstoff	7,24	—	11	—	7,22
Sauerstoff	55,43	—	5	—	52,59

Welchen Grad von Sicherheit diese Analyse und die danach berechneten Atomzahlen haben, lässt sich nur durch Wiederholung der Analyse oder durch Bestimmung des Atomgewichts auf andere Weise entscheiden.

Wir haben noch andere, von der eben beschriebenen verschiedene, Species von Moosstärke, z. B. a) Stärke aus *Lichen fastigiatus*. Sie wird eben so wie die vorhergehende erhalten. Sie gibt eine schleimige Flüssigkeit, welche sich beim Einkochen mit einer schleimigen Haut überzieht, die aber bei keinem Grad der Concentration gelatinirt. Völlig eingetrocknet, ist sie in kaltem Wasser fast unauflöslich, worin sie aufquillt und schleimig wird. In Alkohol ist sie unauflöslich und wird davon gefällt. Von basisch essigsaurem Bleioxyd wird sie gefällt, aber der Niederschlag ist durchscheinend und schleimig. Auch von salpetersaurem

Quecksilberoxydul wird sie niedergeschlagen, nicht aber von Galläpfelinfusion. b) Stärke aus *Lichen fraxineus* erhält man auf gleiche Art, wie die vorigen. Ihre Auflösung in kochendem Wasser ist schleimig, bildet beim Abdampfen auf der Oberfläche eine Haut, gelatinirt nicht und gibt beim Eintrocknen eine, in kaltem Wasser nicht mehr ganz auflösliche Substanz. Die Auflösung wird weder von basisch essigsaurem Bleioxyd, noch von Galläpfelinfusion gefällt. Beide letztere Stärkearten kommen in Begleitung von Inulin vor, welches sich beim Erkalten der Abkochung pulverförmig absetzt.

Die Stärke hat eine ausgedehnte Anwendung. Sie ist für Menschen und Thiere einer der nährendsten Stoffe in den Pflanzen; man benutzt auch die Stärke von Kartoffeln, den Sago und vor allen, als Stärkungsmittel für Kranke, zumal Hectische, die Moosstärke, deren vorzügliche Wirkungen eine lange Erfahrung bekräftigt hat. Man hat neuerlich als Stärkungsmittel eine pulverförmige Stärke, unter dem Namen Arrowroot, aus Westindien einzuführen angefangen, welche aus den Wurzelknollen von *Marantha arundinacea* bereitet wird; sie scheint aber mit der Kartoffelstärke ganz identisch zu sein, womit sie auch wahrscheinlich verfälscht wird, wenn man es anders so nennen kann, dass man die eine für die andere gibt *). Auch hat man für besonders stärkehaltig den Salep gehalten, welcher aus den getrockneten Wurzeln der Orchideen besteht, diese enthalten aber wenig Stärke, sondern vorzüglich Pflanzenschleim. — Die Waizenstärke wurde eine Zeit lang in der ganzen cultivirten Welt zu dem höchst lächerlichen Zweck angewendet, in das Haar gestreut und darin mit animalischem Fett befestigt zu werden, was man

*) Da das Arrowroot von einigen Aerzten als Stärkungsmittel sehr geschätzt wird, so verkauft man es sehr theuer, so dass man veranlasst worden ist, es von anderen Stärkespecies auf eine sichere Weise zu unterscheiden. Nach Guibourt erkennt man es unter dem Microscope, unter welchem die Arrowroot-Körner durchsichtig erscheinen und kleiner sind, wie die der Stärke von Kartoffeln, wiewohl ihre Form und ihr Volum auch veränderlich sind. Nach Pfaff geben 10 Gran gewöhnliche Stärke mit 1 Unze Wasser gekocht eine gallertartige Masse, während dieselbe Menge Arrowroot nur eine schleimige Flüssigkeit liefert.

Pudern nannte. Beim Waschen macht man die leinenen Kleidungsstücke mit einem Kleister von Waizenstärke steif, und bereitet das Garn zu Geweben damit zu; sie wird ausserdem sehr häufig in den Künsten gebraucht, und ein nicht unbedeutender Theil der Stärke wird entweder zu Gummi geröstet, oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker umgewandelt.

Gummi und Pflanzenschleim.

Diese Substanzen kommen im Pflanzenreich noch häufiger als die Stärke vor, denn es gibt fast keine einzige Pflanze, die nicht einen Bestandtheil enthält, der hierher gerechnet werden kann; aber bis jetzt bringt man auch unter diese generische Benennung eine Menge von Stoffen von wirklich ungleichen chemischen Eigenschaften, welche die beiden Hauptcharactere mit einander gemein haben, mit kaltem Wasser dickflüssige oder schleimige Flüssigkeiten zu geben, und aus dieser Auflösung durch Alkohol gefällt oder coagulirt zu werden. Sie begreift gleichwohl hauptsächlich zwei bestimmt verschiedene Substanzen, die oft mit einander vorkommen und deshalb mit einander verwechselt worden sind. Die eine derselben nenne ich Gummi, und ihr Prototyp ist das arabische Gummi, oder dasjenige Gummi, welches von selbst aus *Acacia vera* ausfliesst. Das andere nenne ich Pflanzenschleim, und der Prototyp davon ist der Theil vom Traganthgummi, welcher, nach Behandlung mit kaltem Wasser, in Gestalt einer aufgequollenen, schleimigen Substanz unaufgelöst bleibt. — Gummi ist in kaltem und kochendem Wasser auflöslich, und bildet eine Flüssigkeit, welche bei einem gewissen Grade von Concentration dickfliessend und klebrig ist, und in diesem Zustande Mucilago genannt wird; es ist unauflöslich in Alkohol, es wird von basischen Bleisalzen gefällt, nicht aber von Galläpfelinfusion, und gibt, wenigstens meistens, Schleimsäure, wenn es mit Salpetersäure behandelt wird. — Der Pflanzenschleim ist sowohl in kaltem als grösstentheils auch in kochendem Wasser unauflöslich, worin er nur zu einem zähen, schleimigen Körper anschwillt, welcher auf Löschpapier oder anderen porösen Körpern sein Wasser verliert und sich zusammen-

zieht, gerade so, wie wir es schon bei der kleisterförmigen Stärke, oder bei der Gelée von Moosstärke gesehen haben. Er unterscheidet sich von den letzteren durch seine Unauflöslichkeit in kochendem Wasser und seine Eigenschaft, von Borax-Auflösung oder von Galläpfelinfusion nicht coagulirt zu werden.

Guerin Vary, welcher neuerdings eine Untersuchung der Gummiarten geliefert hat, zählt zum Gummi nur die Arten, welche durch Salpetersäure in Schleimsäure verwandelt werden, und diese theilt er ein in *Arabin*, dessen Prototyp in dem Gummi arabicum gegeben ist, in *Bassorin*, oder das, was ich Pflanzenschleim genannt habe, welches die Hauptmasse vom Traganthgummi ausmacht, und in *Cerasin*, ein Gummi von eigener Art, welches sich in dem Kirschgummi findet, und welches durch warmes Wasser in Arabin verwandelt wird.

A. *Gummi.* Es kommt wahrscheinlich in allen Pflanzen vor. a) Es wird, als concentrirte Auflösung, in eigenen Röhren geführt bei verschiedenen Species von *Acacia*, *Prunus* u. a., und fliesst beim Bersten derselben aus, worauf es auf der Rinde zu klaren, gelben oder braungelben, tropfenförmig gebildeten Massen eintrocknet und erhärtet, nachdem es sich lange weich erhalten hat. b) Es wird ausserdem aus fast allen Pflanzenstoffen erhalten, nachdem sie mit Wasser extrahirt worden sind und diese Auflösung, nach dem Verdampfen bis zur dünnen Syrupsconsistenz, mit Alkohol vermischt wird, welcher das Gummi niederschlägt, wiewohl oft verunreinigt durch andere in Alkohol unauflösliche Pflanzenstoffe, vorzüglich äpfelsaure Kalkerde, welche hinsichtlich ihrer physischen Verhältnisse in vielen Fällen mit Gummi Aehnlichkeit hat. c) Verschiedene Pflanzen enthalten dasselbe in so grosser Menge, dass ihre Infusion fast nur Gummi enthält, z. B. *Althaea* und *Malva officinalis*, die Wurzel von *Symphitum officinale* u. a. d) Gummi wird durch Rösten oder freiwillige Zersetzung der Stärke, oder auch durch Kochen sowohl von Stärke, als auch von Sägespähnen mit verdünnter Schwefelsäure erzeugt.

Die meisten Versuche über die chemischen Eigenschaften des Gummi's sind mit dem Gummi von *Acacia vera* angestellt, was ich desshalb erinnern zu müssen glaube, weil es

wohl möglich ist, dass mehrere der für Gummi gehaltenen Pflanzenstoffe künftig nicht ganz mit dem übereinstimmend befunden werden möchten, was ich nun anführen werde.

Das Gummi erhält man niemals krystallisirt; es bildet grössere oder kleinere Klumpen, Körner oder erstarrte Tropfen, ist durchsichtig, klar, farblos und zuweilen gelblich oder braun, welche Farben jedoch fremde Einmischungen anzeigen, es hat glasigen Bruch, ist ohne Geschmack und Geruch, und sein spec. Gewicht ist zwischen 1,31 und 1,48. Es enthält kein eigentlich chemisch gebundenes Wasser; wenn es sich aber aus einer allmälig eintrocknenden Auflösung bildet, so behält es, wenn es ganz trocken zu sein scheint, bis 17 Proc. Wasser, welches bei + 100° im luftleeren Raum über Schwefelsäure entweicht.

Einer höheren Temperatur ausgesetzt, wird das Gummi mit denselben Erscheinungen und Producten wie die Pflanzenstoffe im Allgemeinen zersetzt, es gibt nämlich saures Wasser, brenzliches Oel, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas, und hinterlässt eine blasige Kohle.

Es wird langsam, aber vollkommen, in allen Verhältnissen von *Wasser* aufgelöst, und schneller von kochendem als von kaltem. Die Auflösung ist schleimig, klebrig und ohne Geschmack und Geruch. Ihre Schleimigkeit verhindert fein vertheilte Stoffe sich daraus abzusetzen, weshalb man das Gummi zur Dinte braucht, worin es das galläpfelsaure Eisen suspendirt erhält. Löst man in der Auflösung ein Metallsalz, z. B. essigsaures Bleioxyd, auf, und fällt dieses durch Schwefelwasserstoffgas oder ein alkalisches Sulfhydrat, so setzt sich der Niederschlag ebenfalls nicht ab; auch verhindert diese Auflösung das Anschiessen von Zucker und von leicht auflöslichen Salzen, wenn sie damit vermischt wird. Ungleiche Gummiarten ertheilen der Auflösung ungleiche Schleimigkeit, z. B. arabisches Gummi eine grössere, als ein gleiches Gewicht Kirschbaumgummi. Wird eine Gummi-Auflösung sich selbst überlassen, so wird sie nach und nach sauer. — Gummi wird nicht von Alkohol oder Aether aufgelöst; Alkohol schlägt es aus seiner Auflösung nieder, jedoch nicht vollständig, daher bleibt die gefällte Flüssigkeit lange unklar, wie Milch.

Von *Säuren* wird das Gummi nicht leichter aufgelöst als

von Wasser; die concentrirten verändern seine Zusammensetzung. Wird Pulver von Gummi mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben, so vereinigen sie sich, und man erhält eine wenig gefärbte Masse, die nach 24 Stunden dunkler wird; mit Wasser verdünnt und die Säure mit Kreide gesättigt, bekommt man in der Auflösung ein Gummi von ganz gleicher Modification, wie das, welches man durch gleiche Behandlung von Sägespähnen oder Lumpen mit Schwefelsäure erhält. Wird das Gemische von Gummi und Schwefelsäure erhitzt, so zersetzt sich das Gummi, es entwickelt sich schwefligsaures Gas, und beim Verdünnen fällt eine kohlige Substanz nieder, die bis 0,29 vom Gewicht des Gummi's beträgt. Biot und Persoz fanden, dass, wenn 8 Theile Gummi arabicum in 17½ Theilen warmen Wassers aufgelöst werden, die Lösung mit 2 Theilen Schwefelsäure versetzt und nahe bis zum Kochen erhitzt wird, sich das Gummi in eine andere Art Gummi verwandelt, welches dem analog ist, das auf gleiche Weise aus der Stärke hervorgebracht wird, und welches, wenn die Hitze fortgesetzt wird, in dieselbe Zuckerart übergeht, welche die Stärke unter gleichen Umständen hervorbringt. Das auf diese Weise hervorgebrachte veränderte Gummi behält jedoch die Eigenschaft, mit Salpetersäure Schleimsäure hervorzubringen, wodurch es sich von dem unterscheidet, welches aus der Stärke erhalten wird, aber es besitzt die Eigenschaft des letzterwähnten, das Licht nach Rechts zu polarisiren, während es von dem ursprünglichen Gummi nach Links polarisirt wird. Salpetersäure zersetzt das Gummi; gelind mit einander erhitzt, entwickelt sich Stickstoffoxydgas, und beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich 0,14 bis 0,26 vom Gewicht des Gummi's Schleimsäure ab. Fortgesetzte Digestion erzeugt Oxalsäure und eine andere nicht krystallisirende Säure, deren Natur noch nicht hinlänglich bekannt ist. — Versuche von Vauquelin scheinen darzuthun, dass Chlorgas, in eine Auflösung von Gummi geleitet, Citronensäure bildet. Nach Simonin wird durch längere Einwirkung des Chlors auf eine Gummiauflösung eine nicht krystallisirte Säure erhalten, welche mit Kalkerdehydrat ein der äpfelsauren Kalkerde ähnliches neutrales Salz gibt, deren basisches Kalkerdesalz aber unlöslich ist, wodurch die Säure mit Kalkerdehydrat ausgefällt werden kann. Löst man

dieses Salz wieder in Essigsäure auf, so kann aus dieser Lösung die Säure mit Bleizucker ausgefällt, von dem Bleiniederschlage durch Schwefelwasserstoff getrennt, und als ein Syrup durch Verdunstung erhalten werden. Sie ist wenig löslich in stärkerem Alkohol. Was diese Säure eigentlich sei, ob sie neu oder bereits schon gekannt ist, muss durch neue Versuche ermittelt werden. Chlorgas, von Gummipulver absorbirt, gibt eine flüssige, braune Masse, die beim Verdünnen eine schwarzbraune Materie absetzt. Dieselbe Flüssigkeit wird durch Auflösung des Gummi's in rauchender Chlorwasserstoffsäure erhalten. Man erhält eine weiche, zusammenhängende, schwarze Masse, wenn man Gummipulver Chlorwasserstoffsäuregas absorbiren lässt. Schwefelsäure entbindet daraus Chlorwasserstoffsäure. Jod verändert das Gummi nicht.

Mit *Salzbasen* vereinigt sich das Gummi leicht. Wird eine concentrirte Auflösung von Gummi mit einer Auflösung von kaustischem Kali vermischt, so coagulirt sich die Masse zuerst durch Bildung einer chemischen Verbindung zwischen dem Gummi und dem Alkali, die sich nachher wieder auflöst. Wird die Auflösung dieser Verbindung mit überschüssigem kaustischem Kali mit Alkohol vermischt, so wird die Gummi-Verbindung mit dem Kali ausgeschieden, während das überschüssige Kalihydrat in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Sie bildet einen käseartigen Niederschlag, der sich nach dem Trocknen leicht pulvern und wieder in Wasser auflösen lässt. Die Verbindungen von Gummi mit den übrigen Alkalien und den Erden sind in Wasser auflöslich, und können durch Alkohol niedergeschlagen werden. — Mit Bleioxyd verbindet sich das Gummi, wenn seine Auflösung mit dem geschlämmten Oxyd digerirt wird. Die Verbindung ist unauflöslich. Sie entsteht auch durch Vermischen einer Gummi-Auflösung mit basisch essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd, oder wenn man zu einer mit kaustischem Ammoniak vermischten Gummi-Auflösung salpetersaures Bleioxyd mit der Vorsicht setzt, dass alle Reaction von Ammoniak verschwindet, aber nicht alles Gummi ausgefällt wird. Die Masse ist käseartig. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist sie weiss und leicht zu pulvern, Die Verbindung von Bleioxyd mit arabischem Gummi besteht

besteht aus 61,75 Th. Gummi und 38,25 Th. Bleioxyd, was 1 Atom von jedem ausmacht.

Die Zusammensetzung des Gummi's ist von mehreren Chemikern untersucht worden. Ich halte es für überflüssig, hier andere Resultate anzuführen, als die, welche einigermaasen nahe mit einander übereinstimmen, nämlich die Analysen von Gay-Lussac und Thénard, Goebel und mir:

	G. L. u. Th.		Goebel.		Berzelius.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	42,23	—	42,2	—	42,682	—	12	—	42,58
Wasserstoff	6,93	—	6,6	—	6,374	—	22	—	6,37
Sauerstoff	50,84	—	51,2	—	50,944	—	11	—	51,05

Die relative Atomzahl ist verschieden berechnet worden. Nach der Analyse der eben angeführten Bleiverbindung hatte ich sie zu $C^{13} H^{24} O^{12}$ berechnet; zufolge der Betrachtungen von Liebig aber, über die Umwandlung sowohl des Gummi's wie der Stärke durch den Einfluss verdünnter Säuren in Traubenzucker, wobei keine andere Auswechselungen vorzugehen scheinen, als Abscheidung oder Aufnahme von Wasser, ist es klar, dass keine andere relative Atomzahl als die oben angeführte damit übereinstimmt, weil alle anderen die Bildung von Kohlensäure oder Abscheidung anderer Verbindungen voraussetzen, wovon jedoch bei den Versuchen keine Spur bemerkt wird. Das nach der Analyse berechnete Atomgewicht des Gummi's ist $=2154,52$; nach der Zusammensetzung der Bleiverbindung fällt es zu 2251,4 aus, was also einen geringen Fehler in deren Analyse oder Bereitung voraussetzt.

Die angewendeten Sorten von Gummi sind von zweierlei Art, natürliche und künstlich bereitete. Von den natürlichen haben wir:

a) *Gummi arabicum* von *Acacia vera* und *Acacia arabica*, und *Gummi Senegal* von *Acacia Senegal*, welche die oben beschriebene Gummiart ausmachen. Dieses Gummi enthält im trockenen Zustande 17 Procent Wasser, welches abgeschieden werden kann, wenn es in Pulverform einer Temperatur von $+100°$ ausgesetzt wird. Wenn man die Lösungen von Gummi arabicum und G. Senegal, welche in einer gleichen Quantität Wassers gemacht worden sind, mit einander vergleicht, so findet man die des letzteren viel schleimiger als die des ersteren. Als characteristisches Kennzeichen für

Gummi Acaciae verdient sein Verhalten zum kieselsauren Kali (der Auflösung von Wasserglas) angeführt zu werden, welches dadurch gefällt wird, indem eine Verbindung von Gummi mit Kali aufgelöst bleibt, und eine Verbindung von Gummi mit Kali und Kieselsäure niederfällt. Durch diese Reaction entdeckt man selbst eine sehr geringe Menge in Wasser aufgelösten Gummi's.

Das Acacien-Gummi verbindet sich mit einigen Salzen. Wie die Stärke, wird es von Borax-Auflösung coagulirt, und dieses Coagulum wird von freier Säure oder bei Zusatz von weinsaurem Kali aufgelöst. Durch diese Coagulirung gleicht das Gummi der Stärke, unterscheidet sich aber wesentlich vom Pflanzenschleim, welcher dadurch nicht coagulirt. Es vereinigt sich ferner mit schwefelsaurem Eisenoxyd zu einem pomeranzengelben, in kaltem Wasser unauflöslichen Coagulum, welches sich in Essigsäure und überhaupt freien Säuren, so wie auch in der Lauge von kaustischem Kali auflöst. Nach Herberger gibt das Senegalgummi mit Eisenoxydsalzen einen weit stärkeren Niederschlag, als ein gleiches Gewicht arabisches Gummi. Mit Wasser gekocht, zieht dieses viel vom Gummi, und ein wenig vom Eisensalze aus, und lässt eine Verbindung von geringerem Gummi- und grösserem Eisensalz-Gehalt zurück. Die Auflösung von 1 Th. Gummi in 1000 Theilen Wassers gibt, nach der Vermischung mit schwefelsaurem Eisenoxyd, nach 24 Stunden einen *gelben* Niederschlag. Wird eine concentrirte Gummi-Auflösung mit Eisenchlorid (salzsaurem Eisenoxyd) vermischt, so entsteht eine braune, durchscheinende Gallert, welche in Wasser schwer auflöslich ist und beim Trocknen dunkelt. Eisenchlorid bis zum Verschwinden der Farbe verdünnt, wird durch zugesetztes Gummi gelb, und bildet nach einiger Zeit einen weissen, in Salpetersäure unauflöslichen Niederschlag. Diese Reactionen mit Eisenoxydsalzen treffen mit keinem anderen Gummi und nicht mit Pflanzenschleim ein. — Von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird eine Gummi-Auflösung ebenfalls gefällt; das anfangs Niedergeschlagene löst sich beim Umschütteln wieder auf, nachher aber wird der Niederschlag, besonders beim Verdünnen der Flüssigkeit, beständig.

Mehrere Chemiker erwähnen einer Asche, als Bestandtheiles vom Gummi; dies ist nur fremde Einmengung. Das

aus dem Niederschlage mit Bleioxyd abgeschiedene Gummi hinterlässt beim Verbrennen keine Asche.

b) Gummi cerasorum, oder *Kirschgummi*, schwitzt im Sommer aus den Kirschen- und Pflaumen-Bäumen aus. Im Ansehen gleicht es dem arabischen Gummi, aber nicht im Verhalten. Beim Auflösen hinterlässt es sehr viel Pflanzenschleim unaufgelöst, und die Gummi-Auflösung ist nicht so schleimig, wie die von arabischem Gummi. Sie wird vollständig von Alkohol gefällt, und erst nach 24 Stunden gibt sie mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen aus feinen Fäden bestehenden Niederschlag. Sie wird nicht von schwefelsaurem Eisenoxyd coagulirt, wiewohl sie bisweilen damit auf Galläpfelsäure reagirt; auch trübt sie nicht die Auflösung von kieselsaurem Kali oder von salpetersaurem Quecksilberoxydul; dagegen aber gibt sie mit Zinnchlorid (salzsaurem Zinnoxyd) ein Coagulum in Gestalt einer steifen Gallert. Weder dieses, noch das vorhergehende Gummi wird von Galläpfelinfusion gefällt.

Nach Guerin-Vary ist das Kirschgummi zusammengesetzt aus 0,521 gewöhnlichen Gummi's, oder was er Arabin nennt, und 0,349 einer ganz eigenthümlichen Gummiart welches er Cerasin nennt, und dem entspricht, was ich im Vorhergehenden Pflanzenschleim genannt habe; (ausserdem 0,12 Asche, Wassers und fremder Substanzen). Dieses Cerasin wird durch fortgesetztes Kochen in gewöhnliches Gummi verwandelt. Aber nach dem, was ich eben über den in kaltem Wasser löslichen Theil des Kirschgummi's, welchen Guerin-Vary für identisch mit dem Gummi im Gummi arabicum erklärt, und über sein Verhalten zu Reagentien anführte, ist es ganz klar, dass diese beiden Gummiarten nicht als identisch betrachtet werden können. Guerin-Vary gibt ausserdem an, dass das Gummi arabicum mit Salpetersäure 16½ Procent Schleimsäure, das Gummi cerasorum nur 14¼ Procent liefere. Uebrigens gibt er an, dass Cerasin und Arabin vollkommen isomerisch seien.

Von künstlich bereiteten Gnmmiarten haben wir:

a) Gummi von gerösteter Stärke. Wird Stärke geröstet, bis dass sie grau zu werden anfängt, so löst sich ⅛ davon mit gelber Farbe in Wasser auf, und wird sie bis zur gelbbraunen Farbe geröstet und bis sie zu rauchen anfängt, so löst sie sich vollkommen und mit brauner Farbe auf. Wird

die Auflösung filtrirt und abgedampft, so erhält man ein rothgelbes Gummi, welches wie angebranntes Brod riecht, glasigen Bruch hat und sich leicht pulvern lässt. Alkohol zieht daraus eine kleine Menge brauner und brenzlicher Materie aus, durch welche das Gummi gefärbt war. Die mit ein wenig Schwefelsäure versetzte Auflösung dieses Gummi's in Wasser kann nicht durch Kochen in Zucker umgewandelt werden. Salpetersäure zersetzt dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur in Oxalsäure, ohne gleichzeitige Bildung von Schleimsäure. Es wird, wie die Stärke, von Barytwasser, von salpetersaurem Quecksilberoxydul, von basisch essigsaurem Bleioxyd und von Galläpfelinfusion gefällt, und der letztgenannte Niederschlag ist in heissem Wasser auflöslich. Es fällt nicht das kieselsaure Kali.

b) *Gummi von der freiwilligen Zersetzung des Stärkekleisters.* Dieses Gummi erhält man durch Ausziehung des zersetzten Kleisters (pag. 384.) mit kaltem Wasser und Fällung der concentrirten Flüssigkeit mit Alkohol. Dieses Gummi löst sich in allen Proportionen in Wasser auf, und wird weder von basisch essigsaurem Bleioxyd, noch von Galläpfelinfusion gefällt. Von Jod wird es nicht verändert, und von Barytwasser nur schwach getrübt. Mit Salpetersäure gibt es nicht Oxalsäure.

c) *Gummi durch Behandlung von Leinen, Holz, Stärke oder arabischem Gummi mit Schwefelsäure.* Dieses Gummi erhält man, wenn z. B. zu 8½ concentrirter Schwefelsäure nach und nach, unter Umrühren, 6 Th. leinener Lumpen oder Sägespähne gefügt werden, mit der Vorsicht, dass sich die Masse nicht erhitzt. Sie wird gut und lange umgerührt, bis dass Alles einen gleichförmigen Brei bildet, den man 24 Stunden lang stehen lässt. Hierauf verdünnt man ihn, sättigt ihn mit dem kohlensauren Salze von Bleioxyd, Kalk- oder Baryterde, filtrirt den Niederschlag ab und verdampft. Dieses Gummi enthält unterschwefelsaures Salz eingemengt. Aus Stärke oder arabischem Gummi erhält man es durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, die man nachher auf gleiche Weise wegnimmt, das Gummi enthält aber dann kein unterschwefelsaures Salz. Die Bildung von diesem Gummi ist neuerdings von Biot und Persoz näher studirt worden. Sie wandten 50 Theile Stärke, 12 Theile

Schwefelsäure und 139 Theile Wasser an. Die Säure wurde mit einem Theil des Wassers vermischt und die Stärke mit dem andern angerührt, worauf die Säure erhitzt und ihr in kleinen Mengen die mit Wasser vermischte Stärke zugefügt wurde. Bei +55° hatten die Stärkekörner noch nicht angefangen, eine bemerkenswerthe Veränderung zu erleiden; bei +75° war die Stärke zwar aufgelöst, aber die Flüssigkeit erstarrte wieder beim Abkühlen, was auch noch erfolgte, wenn sie bis +85° erhitzt worden war; war sie aber zu +90° erhitzt worden, so erhielt sie sich beim Abkühlen flüssig und liess eine kleisterähnliche Masse ungelöst, welche die holzartigen Tegumente der Stärkekörner gewesen zu sein scheinen, aus denen jedoch durch fortgesetzte Digestion mehr Stärke ausgezogen werden konnte, worauf dann das Ungelöste wie gefällte Thonerde aussah. Wird die Digestion lange fortgesetzt, so geht das Stärkegummi in Zucker über, daher man Acht geben muss, die Operation dann zu unterbrechen, wenn das Liquidum nach dem Erkalten nicht mehr erstarrt. Bei diesen Versuchen bemerkte Biot, dass das Stärkegummi die Eigenschaft besitzt, das Licht auf dieselbe Weise, wie eine Zuckerlösung, zu polarisiren, aber mit dem bestimmten Unterschied, dass dieselben Farbennuancen, welche bei dem Zucker durch Drehung des Polarisations-Instrumentes nach Links entstehen, bei diesem Gummi durch Drehung nach Rechts hervorgebracht werden. Dies gab ihm Veranlassung, das Stärkegummi *Dextrin* zu nennen. Das Gummi von Stärke hat daher den Namen *Stärkedextrin*, und das von Gummi den Namen *Gummidextrin* erhalten.

Auch durch Malz kann die Stärke in Gummi und Zucker verwandelt werden. Das Malz enthält nämlich eine, während der Malzbereitung gebildete Substanz, welche ich weiter unten anführen werde, und welche die Eigenschaft hat, in geringer Menge eine grosse katalytische Kraft auf die Stärke auszuüben, und sie zuerst in Stärkegummi und hierauf in Zucker zu verwandeln. Die Bereitung von solchem Stärkegummi geschieht auf folgende Weise: Man erhitzt 400 Theile Wasser in einem Kessel über Feuer bis zu +25° bis +30°, rührt dann 6 bis 10 Theile gröblich gemahlenes Malz ein, erhöht sodann die Temperatur auf +60°, und, sobald diese Temperatur erreicht ist, rührt man 100 Theile Stärke, die

man in kleinen Portionen zufügt, ein, und sucht die Temperatur zwischen $+65^{0}$ und $+75^{0}$, am besten nahe bei $+70^{0}$, aber nicht darunter und auch nicht darüber, zu unterhalten. Nach einer halben Stunde ist das Liquidum klar und dünnflüssig, man setzt es dann einen Augenblick in's Kochen, wodurch die katalytische Kraft des Malzes zerstört, und die Verwandlung des Stärkegummi's in Zucker verhindert wird. Das, was beim Kochen als unlösliche Bestandtheile des Malzes oben auf schwimmt, wird abgeschäumt, dann die Flüssigkeit filtrirt und im Wasserbade zur Trockniss verdunstet.

Das erhaltene Gummi ist nach dem Trocknen blassgelb, durchscheinend, von muschlichem, glänzendem Bruche, schmeckt schleimig und ist geruchlos. In Wasser löst es sich leicht zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, welche weniger bindend als die von arabischem Gummi ist. Es wird sowohl von Baryt- als Kalk-Wasser, so wie auch von basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, und diese Niederschläge sind Verbindungen des Gummi's mit der angewandten Base. Es wird von Zinnchlorür gefällt, nicht aber von schwefelsaurem Eisenoxyd.

Das Gummi wird in der Heilkunde angewendet, wo man unter andern durch seine Schleimigkeit den natürlichen Schleim in der Luftröhre, dem Darmkanal und den Urinwegen ersetzen zu können glaubt. Man gebraucht es in der Färberei, in der Malerei, und es wird sehr viel angewendet, um verschiedenen feineren Geweben Glanz und Elasticität zu ertheilen. Da das arabische Gummi theurer ist, als das künstlich bereitete, so bedient man sich zum letztgenannten Zweck sehr häufig des künstlich bereiteten.

B. *Pflanzenschleim.* Diese Substanz ist von den Pharmaceuten, welche bloss ihre Schleimigkeit nach dem Befeuchten mit Wasser beachteten, lange mit Gummi verwechselt worden. Vauquelin lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf eine Substanz, welche beim Auflösen von Gummi Bassora in Wasser in aufgequollener, gallertartiger Gestalt zurückblieb, und welche er Bassorin nannte. Nachher wurde diese Substanz von Bucholz im Traganthgummi, von John im Kirschgummi, von Bostock im Leinsamen, den Quittenkernen, den Wurzeln mehrerer Hyacinthen, in der Althäwurzel, in mehreren Fucusarten, und endlich von Caventou

im Salep gefunden,* und bekam davon die Namen Cerasin, Prunin, Traganthin.

Den Pflanzenschleim erhält man in der grössten Menge und am leichtesten aus dem Leinsamen, indem man denselben mit kaltem oder kochendem Wasser behandelt und auspresst. Man erhält ihn auch dadurch, dass man Traganthgummi in dem 1000 bis 1200fachen Gewichte Wassers einweicht, und das Aufgelöste von der aufgequollenen schleimigen Masse abgiesst.

In dieser Gestalt ist er ein farbloser, mehr oder weniger durchscheinender Schleim, welcher durch grosse Verdünnung und Umrühren mit Wasser zuletzt so dünn erhalten werden kann, dass er als zähe Flüssigkeit durch das Papier geht, indem jeder Tropfen einen Faden bildet, der sich wieder aufzieht. Er befindet sich in dieser Gestalt so auf dem Punkte zwischen Auflösung und blosser Aufquellung, dass man es wohl Auflösung nennen könnte; lässt man aber den Schleim sich mit einer kleineren Quantität Wassers bilden, so sieht man, dass es eine blosse Aufquellung ist, und in das Löschpapier, worauf man die Masse legt, zieht sich eine nicht schleimige Flüssigkeit ein. Nach dem Trocknen bildet er eine weisse, oder gelbliche, durchscheinende, harte Masse, welche weder Geschmack noch Geruch besitzt, und von Neuem in Wasser aufschwillt. Mehrere Arten Schleim geben bei der Destillation Ammoniak unter den Producten, was aber von fremden stickstoffhaltigen Einmengungen herrührt. Der Leinsamenschleim gibt am meisten, und nächst diesem das Traganthgummi. Säuren, so wie kaustische Alkalien, lösen den Pflanzenschleim auf und zerstören seine Schleimigkeit; gelindes Kochen mit denselben soll gewisse Arten Schleim in eine, dem Gummi völlig gleiche Materie verwandeln.

Vom Pflanzenschleim kennen wir mehrere Varietäten:

a) *Traganthgummi*, welches von selbst aus einem Strauche, dem *Astragalus creticus* und *gummifer*, ausfliesst. Es bildet hellgelbe, undurchsichtige, wie aus einer kantigen Oeffnung herausgepresste, und dann fest gewordene Massen, ist zähe und kann nicht zu Pulver gerieben werden. Es besteht dem grössten Theile nach aus Pflanzenschleim und enthält nur sehr wenig Gummi. Guerin-Vary fand in dem Tra-

ganthgummi 33,1 gewöhnlichen Gummi's (Arabin), 53,3 Pflanzenschleim (Bassorin), 11,0 Wasser und 2,5 Asche. Betrachtet man aufgequollenes Traganthgummi unter dem Microscope, so erblickt man darin Stärkekügelchen, die durch ihre Eigenschaft, von Jod blau gefärbt zu werden, leicht erkannt werden. Sie sind rund; und andere, welche länglich sind und nicht blau werden, scheinen dem Pflanzenschleim anzugehören. In Wasser schwillt es zu einem mehrere hundert Mal grösseren Volum auf, und wird durch Kochen zu einem keimenden Kleister. Mit viel Wasser ¼ Stunde lang gekocht, wird es in eine Substanz verwandelt, die dem arabischen Gummi völlig ähnlich sein soll. Mit Salpetersäure gibt es Schleimsäure (nach Guerin-Vary 22½ Proc.), Aepfelsäure, Oxalsäure und oxalsaure Kalkerde. Es wird unbedeutend von neutralem essigsaurem Bleioxyd, aber stark von dem basischen Salze, so wie auch von Zinnchlorür gefällt. Auch von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird es niedergeschlagen, und von Galläpfelinfusion etwas getrübt. Nach der Analyse von Hermann besteht es in trockenem Zustand aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	40,50	—	10	—	40,12
Wasserstoff	6,61	—	20	—	6,62
Sauerstoff	52,89	—	10	—	53,26

Nach der Analyse von Guerin-Vary besteht es aus: 37,28 Kohlenstoff, 6,85 Wasserstoff und 55,87 Sauerstoff = $C^{9} H^{22} O^{11}$, aber dieses Resultat ist wahrscheinlich nicht richtig.

b) *Gummi* von *Pflaumen*, so wie vom Stamme von *Prunus avium*, besteht mehrentheils von ⅘ bis 9/10 aus Pflanzenschleim.

c) *Leinsamenschleim*. Wird Leinsamen in kaltes Wasser gelegt, so sieht man nach einer Weile den Samen sich mit einer Lage von Schleim umgeben, die immer mehr zunimmt. Das überstehende Wasser wird mehr oder weniger schleimig. Wird das Gemenge gekocht und dann ausgepresst, so bekommt man eine schleimige, graugelbe Masse, welche gerade so wie geriebene Kartoffeln riecht. Nach dem Eintrocknen gibt sie eine dunkle, in Wasser wieder aufschwellende Masse. 1 Th. Leinsamen mit 16 Th. Wassers gekocht,

gibt einen Schleim, der sich in Fäden ziehen lässt. Dieser Schleim wird von Alkohol, von sowohl neutralem als basisch essigsaurem Bleioxyd und von Zinnchlorür coagulirt. Dagegen wirken weder Chlor, Jod, kieselsaures Kali, Borax, schwefelsaures Eisenoxyd, noch Galläpfelinfusion darauf. Mit Salpetersäure gibt er viel Schleimsäure.

d) *Quittenschleim*. Werden die Kerne von Quitten (*Pyrus cydonia*) in Wasser gelegt, so überziehen sie sich, wie der Leinsamen, mit Schleim; aber dieser Schleim ist wasserklar, farblos, und 1 Th. Kerne machen 10 Theile Wassers zu einem, wie Eiweiss dicken Schleim. Derselbe wird von Säuren coagulirt; Alkohol fällt ihn mit Flocken, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine farblose Masse bilden, wovon 1 Gran hinreicht, um ½ bis 1 Unze Wasser in einen dicken Schleim zu verwandeln. Er wird etwas von essigsaurem Bleioxyd, Zinnchlorid, Goldchlorid, schwefelsaurem Eisenoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, und von basisch essigsaurem Bleioxyd und von Zinnchlorür vollkommen coagulirt. Dagegen wird er nicht von kieselsaurem Kali oder von Galläpfelinfusion niedergeschlagen.

e) *Salep* nennt man die Wurzeln von mehreren *Orchis*-Arten (*O. mascula*, *morio*, *pyramidalis* u. a.), welche von den Wurzelfasern gut gereinigt, in kaltem Wasser gewaschen, und dann 20 bis 30 Minuten lang in vielem Wasser gekocht werden, welches eine Substanz von unangenehmem Geschmack auszieht, worauf sie herausgenommen und getrocknet werden. Sie bilden harte, durchscheinende, längliche Knollen. Diese Wurzeln enthalten sehr wenig Gummi und Stärke, aber viel Pflanzenschleim. Durch anhaltendes Kochen lösen sich dieselben zu einem durchsichtigen Schleim auf, und, gepulvert und mit kaltem Wasser angerührt, verwandeln sie sich schon ohne Erhitzen zu einem solchen, schwellen auf und saugen grosse Mengen Wassers ein. Chlorwasserstoffsäure löst den Schleim zu einer dünnflüssigen Flüssigkeit auf. Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure.

f) *Ringelblumenschleim*, *Calendulin*, scheint sich der Klasse des Pflanzenschleims anzureihen, von der er sich gleichwohl durch seine Auflöslichkeit in Spiritus unterscheidet. Er ist von Geiger beschrieben worden. Man behandelt die Blumen und Blätter von *Calendula officinalis* mit Alkohol,

dampft die Auflösung zur Dicke von Extract ab, behandelt dieses zuerst mit Aether, welcher eine grüne, wachsartige Materie auszieht, und hierauf mit Wasser. Dieses hinterlässt eine schleimige, aufgequollene, in kaltem und kochendem Wasser fast unauflösliche Substanz, die nach dem Trocknen gelblich, durchscheinend und spröde wird. Beim Benetzen mit Wasser quillt sie wieder zu Schleim auf. In unreinem Zustand, so wie er sich in der Pflanze findet, wird er von heissem Wasser aufgelöst, aber beim Erkalten gelatinirt die Flüssigkeit. In verdünnten Säuren ist er unauflöslich; auflöslich in concentrirter Essigsäure. Von verdünnten kaustischen Alkalien, nicht aber von kohlensauren wird er aufgelöst; auch nicht von Kalkwasser. In wasserfreiem und in dem etwas wasserhaltigen Alkohol ist er leicht auflöslich. Aus ersterem setzt er sich als eine trockene Haut, und aus letzterem als Gallert ab. Von Galläpfeltinctur wird er nicht gefällt; in Aether und fetten, so wie flüchtigen Oelen ist er unauflöslich.

Der Pflanzenschleim wird wie das Gummi angewendet; sein Gebrauch in der Heilkunde ist grösser, als der des Gummi's, und es ist wirklich auffallend, in welchem Grad der Pflanzenschleim den natürlichen thierischen Schleim auch in solchen Fällen ersetzen kann, wo der Pflanzenschleim zuvor die ganze Blutmasse passiren muss, wie z. B. beim *Catarrh* des Blasenhalses. Leinsamen und Quittenkerne werden am meisten angewendet. Salep wird am gewöhnlichsten, wie Moosstärke, als Nahrungsmittel für Abzehrende, benutzt. Das Traganthgummi wird auch in den Künsten zu gleichen Zwecken wie das Gummi gebraucht.

Zucker.

Der Zucker kommt weniger allgemein im Pflanzenreich, als die beiden vorher abgehandelten Stoffe vor, gehört aber dessen ungeachtet zu den allgemeineren Bestandtheilen desselben. Er findet sich in den Blüthen der meisten Pflanzen in einem eigenen kleinen Behälter, dem sogenannten Nectarium, und ausserdem auch in den Stengeln, Blättern, Wurzeln, der Rinde, den Früchten, und seltener in den reifen Samen.

Im Pflanzenreich kommen viele Species von Zucker vor; und bei vielen Pflanzen, in denen man Zucker fand, hat man es unbestimmt gelassen, zu welcher Species die süsse Substanz gehörte. Das generische Kennzeichen für Zucker ist nur sein süsser Geschmack, weshalb man auch einige Substanzen hierher rechnet, die hinsichtlich ihrer chemischen Verhältnisse sehr von einander abweichen. Mit ziemlicher Sicherheit hat man unterschieden Rohrzucker, Syrup, Traubenzucker, Mannazucker, Schwammzucker und die süsse Substanz in der Süssholzwurzel.

A. *Rohrzucker*, sowohl der *krystallisirte*, als der *nicht krystallisirte* oder *Syrup*, kommt in verschiedenen Pflanzen in so grosser Menge vor, dass er aus denselben zum allgemeinen Verbrauche fabrickmässig gewonnen wird. Der grösste Theil desselben wird in den beiden Indien aus einem angebauten Rohrgewächse, dem Zuckerrohr, *Saccharum officinarum*, gewonnen. Man erhält ihn auch in Menge aus dem Zuckerahorn, *Acer saccharinum*, und einigen andern *Acer*-Species. so wie aus den Runkelrüben, *Beta vulgaris*, *var. altissima*.

Ich will in der Kürze die hauptsächlichsten Operationen durchgehen, vermittelst deren der Zucker aus diesen Pflanzen gewonnen wird.

Zuckerbereitung aus dem Zuckerrohr. Das Zuckerrohr wächst in den in der Nähe der Linie gelegenen Theilen von Asien und Amerika, und macht da den Gegenstand grosser Anpflanzungen aus. — Wenn das Zuckerrohr reif geworden ist, wird es an der Wurzel abgeschnitten, und von den Blättern und Spitzen befreit; hierauf wird es ausgepresst, indem man es zwischen eine Walze von Gusseisen aus 3 Cylindern bringt, wobei es zuerst durch die oberste und mittelste, und dann zwischen die mittelste und unterste kommt. Der Saft rinnt von den Walzen in ein darunter befindliches Gefäss ab. — Alle süssen Pflanzensäfte haben eine grosse Neigung, von dem Augenblick an, wo sie mit der Luft in Berührung kommen, eine Art Zerstörungs-Process zu erleiden, welchen wir Wein-Gährung nennen, und wobei der Zucker in Alkohol verwandelt wird. Dies tritt um so schneller ein, je höher die Temperatur ist, und diese Veränderung gehört nicht dem Zucker selbst als solchem an, sondern entsteht,

wenn sich in dem Safte Pflanzenschleim oder vegetabilisches Eiweiss aufgelöst findet, durch dessen Einwirkung auf den Zucker diese Veränderung, schon nach Verlauf von 20 Minuten, in der unter den Walzen aufgefangenen Flüssigkeit ihren Anfang nimmt. Man eilt daher, so viel wie möglich, sie wegzunehmen; man vermischt sie mit Kalkhydrat in einem unbestimmten Verhältnisse, gewöhnlich 1 Th. Kalk auf 800 Th. Saft, und erwärmt sie bis zu + 60° in einem Kessel. Der Pflanzenleim oder das Eiweiss verbinden sich dann mit dem Kalk und schwimmen auf der Oberfläche der Flüssigkeit, wo sie eine zusammenhängende Masse bilden, von welcher die darunter stehende Flüssigkeit abgezapft werden kann. Diese wird dann, unter beständigem Abschäumen, eingekocht, bis sie gehörige Consistenz erlangt hat, worauf sie in ein flaches Reservoir ausgegossen wird, um darin zu erkalten, und aus diesem wird sie, noch ehe sie ganz kalt geworden ist, in Tonnen abgezapft, deren Boden mit mehreren, mit Zapfen verschlossenen Löchern versehen ist. Nach 24 Stunden wird sie stark mit Stäben umgerührt, um das Anschiessen des Zuckers zu beschleunigen, was nach 6 Stunden vollendet ist. Man zieht dann die Zapfen aus und lässt das noch Flüssige abfliessen, was durch neue Abdampfung noch mehr Zucker gibt. Der gut abgetropfte Zucker ist körnig, gelblich und etwas klebrig; man legt ihn zum Trocknen in die Sonne, packt ihn in Tonnen und verschickt ihn so in den Handel. Er wird nun *Moscovade* oder Rohzucker genannt. Der Syrup, welcher nicht weiter zum Krystallisiren gebracht werden kann, ist noch sehr süss, aber schwarz und dickflüssig. Er wird *Melasse* genannt, und wird, nach vorhergegangener Gährung, zur Branntwein-Bereitung angewendet. In den Zuckerplantagen der französischen Colonieen unterwirft man bisweilen den rohen Zucker einer Umkochung mit Kalkwasser und Krystallisation des eingekochten Syrups in sehr grossen konischen Gefässen, die ein mit einem Zapfen verschlossenes Loch im Boden haben, durch welches das Unkrystallisirte abgezapft wird, worauf man den körnigen Zucker von dem braunen Syrup-Rückstand abspühlt, indem man den Zucker in dem breiteren, nach oben gewandten Ende des Kegels mit einer Schicht von feuchtem Thon bedeckt, welcher sein Wasser langsam durch die poröse Zuckermasse fliessen

lässt, die dadurch weiss wird. Dieser Rohrzucker wird im Handel *Terris* (*Sucre terré*, von *terre*) genannt. Dieser Zucker ist jedoch noch nicht so gereinigt, wie der im Handel vorkommende Hutzucker, auf dessen Bereitung ich unten zurückkomme.

Ahornzucker wird in Nord-Amerika aus dem Safte von *Acer saccharinum* bereitet. Zu diesem Endzweck bohrt man im Frühling, zwischen der Mitte der Monate März und Mai, ein Loch durch die Rinde des Baumes bis ein kleines Stück weit in das Holz selbst. In dieses Loch wird eine Röhre gebracht, unter deren äusserer Mündung man ein Gefäss anbringt, das den auslaufenden Saft aufnimmt. Je höher hinauf das Loch gebohrt wird, um so zuckerhaltiger wird der Saft, aber um so mehr leidet auch der Baum dadurch. Von mittelgrossen Bäumen erhält man in 24 Stunden ohngefähr 8 Litre Saft; von alten Bäumen ist er süsser als von jungen, aber auch der Menge nach geringer. Sein spec. Gewicht variirt zwischen 1,003 und 1,006. Mehr als ein Loch darf nicht in den Baum gebohrt werden, wenn er nicht im folgenden Jahre ausgehen soll. Einige schreiben vor, ein Loch auf die südliche Seite zu bohren, und, wenn dieses aufhört Saft zu geben, eins auf die nördliche zu machen. Der aufgesammelte Saft darf nicht länger als 24 Stunden lang aufbewahrt werden, und wird dann so weit eingekocht, bis er die gehörige Consistenz erlangt hat, um gänzlich zu gestehen. Er wird in Formen gegossen, worin er nach und nach zu einer braungelben Zuckermasse erstarrt. Der Ahornzucker, von welchem jährlich zwischen 7 und 12 Millionen Pfund in Nord-Amerika gewonnen werden, wird, ohne vorhergegangene Umkochung, bloss im Lande consumirt, und kommt nicht in den allgemeinen Handel. Er kann indessen, wie der Zuckerrohrzucker, mit Hülfe von Kalk und Ochsenblut, zu Hutzucker gereinigt werden.

Runkelrübenzucker. Marggraf hatte die Entdeckung gemacht, dass man aus dem eingekochten Safte verschiedener Wurzeln, vorzüglich aus dem der Runkelrüben, einen krystallisirenden Zucker erhalten könne, wenn dieses Extract mit Alkohol behandelt werde, welcher die gummiartigen Bestandtheile unaufgelöst lässt. Achard machte den Versuch, diese Entdeckung im Grossen anzuwenden, und

wurde in dieser Unternehmung sehr bedeutend von der preussischen Regierung unterstützt. Es glückte ihm bis zu einem gewissen Grade, er konnte aber mit dem Zucker von den Colonieen nicht Preis halten. Während der Zeit, als Napoleon, durch das sogenannte Continental-System, dem grössten Theile von Europa die Zufuhr aus England, sowohl von dessen eigenen Industrie-Producten, als von Colonialwaaren, abschnitt, wurde der Colonialzucker so theuer, dass der Runkelrübenzucker mit Gewinn bereitet und verkauft werden konnte, und seitdem sind die Processe so verbessert worden, dass der Runkelrübenzucker gegenwärtig mit dem Colonialzucker concurriren kann.

Die wesentlichsten Operationen einer der mehreren Verfahrungsweisen, durch welche der Zucker aus den Runkelrüben erhalten wird, bestehen in Folgendem: Die reifen Runkelrüben werden zu Ende Octobers eingesammelt (ein zu langer Aufenthalt in der Erde soll den Zuckergehalt vermindern, und darin einen Gehalt von Salpeter erzeugen), von den Blättern befreit und gewaschen. Um daraus den zuckerhaltigen Saft auszuscheiden, werden sie entweder zerrieben und gepresst, oder in dünne Scheiben geschnitten und diese mit Wasser ausgelaugt. Die letztere Methode soll der ersteren vorzuziehen sein, weil die Abdunstung des Wassers weniger kostbar ist, als die Anwendung und Unterhaltung der Pressanstalten. Die weissen Rüben enthalten 6 bis 12 Procent Zucker. Diese Menge hat man jedoch nicht direct daraus erhalten, sondern auf Umwegen bestimmt; man hat z. B. den Saft in Gährung gesetzt, und aus dem producirten Alkohol oder aus dem entwickelten Kohlensäuregas den Zucker berechnet, welcher zu ihrer Erzeugung nöthig gewesen wäre, und zwar nach Principien, die ich beim Kapitel von der Gährung anführen werde. Die aus den weissen Rüben gewonnene zuckerhaltige Flüssigkeit, hat dieselbe Neigung in Weingährung überzugehen, wie die aus Zuckerrohr. Er wird deshalb auf ähnliche Weise behandelt, bis zu + 80° erhitzt, und dann auf jedes Litre (38,2 Dec. Cub. Zoll) mit 2½ Gramm ungelöschtem Kalk, der mit 18 Gramm Wasser zu einer milchichten Flüssigkeit angemacht ist, vermischt. Das Gemische wird angerührt, und wenn es bis zu + 100° gekommen ist, so wird das Feuer ausgelöscht und

die Masse klären gelassen. Ein Theil schwimmt oben auf und wird abgeschäumt, ein anderer Theil sinkt zu Boden, und das Klare, welches zwischen beiden liegt, wird durch einen besonderen, etwas über dem Boden des Kessels angebrachten Hahn abgelassen. Sowohl der Schaum, als das, was sich gesetzt hat, wird abgetropft und gepresst, und das Ablaufende zu dem zuvor Abgezapften gemischt. Die Flüssigkeit wird bei raschem Feuer eingekocht, bis sie 1,035 bis 1,04 spec. Gewicht hat. Dann wird in kleinen Portionen, unter fortgesetztem Kochen, nach und nach gut durchgebrannte Knochenkohle, zu 4 Proc. vom Gewichte des Saftes, zugesetzt. Mit dem Kochen wird fortgefahren, bis dass die Flüssigkeit zu einem spec. Gewicht von 1,12 bis 1,13 concentrirt worden ist. Sie wird dann durch grobe Leinwand geseiht, deren Poren durch ein auf den Grund gelegtes eisernes Gewicht ausgespannt werden. Mehrere klären die Masse zuvor mit Ochsenblut, wodurch sie sich schneller durchseihen lässt. Das Einkochen muss sehr schnell geschehen, die Pfannen müssen deshalb platt sein, und die Feuerung wird überall gleichförmig angebracht, so dass die Flüssigkeit auf allen Stellen im Kochen ist. Ist die Masse hinreichend eingedampft, so wird sie in die sogenannte Kühlpfanne zum Abkühlen abgezapft, und wenn sie nur noch + 40° hat, wird sie in grosse konische Thonformen gegossen, die zuvor mit Wasser befeuchtet worden sind, und die unten eine mit einem Pfropfe verschlossene Oeffnung haben; nach drei Tagen ist die Krystallisation vor sich gegangen, und nun lässt man den Syrup von dem in der Form zurückbleibenden Rohzucker ablaufen.

Der Rohzucker, sowohl der aus den Runkelrüben als der aus dem Rohrzucker, durchläuft mehrere Reinigungs-Operationen, ehe er, unter den verschiedenen Namen: Bastre oder Stambaster, Lumpen-, Melis-, Raffinade- und Canarien-Zucker, in den Handel kommt. Der erstere von diesen ist eigentlich nichts anderes als Terriszucker, bei einer so hohen Temperatur in eine gusseiserne Form gestampft, dass die Körner in eine harte und dichte, wie halbgeschmolzene Masse zusammengegangen sind. Der zweite, oder der Lumpenzucker, ist das Product von der ersten Umkochung des

Rohrzuckers, Melis von der zweiten, und Raffinade oder Canarien von erneuerten Umkochungen.

Wenige technisch-chemische Operationen sind so viel abgeändert worden, und so oft der Gegenstand versuchter Verbesserungen gewesen, wie der Zuckerraffinerie-Prozess. Der gewöhnlichste und der am meisten angewendete ist, dass man 2 Th. Zucker in 1 Th. gutem Kalkwasser zu einem Syrup auflöst, welchen man erhitzt, mit Ochsenblut klärt, noch heiss durch ein wollenes Tuch seiht, und über Steinkohlenfeuer in kupfernen Pfannen einkocht, bis die Temperatur der kochenden Masse bis zu + 110° gestiegen ist, oder bis eine herausgenommene Probe zwischen dem Daumen und Zeigefinger sich in einen Faden ziehen lässt, welcher unten abgeht, sich biegt und sich wieder aufzieht. Der eingekochte Syrup wird nun sogleich aus der mit einem Ausguss versehenen Pfanne durch Emporheben derselben ausgegossen, oder es wird, wenn gewöhnliche, tiefe Pfannen angewendet werden, das Feuer sogleich mit Wasser ausgelöscht, und der Syrup in eine Kühlpfanne abgezapft, aus welcher er, nach der Abkühlung bis zu + 40°, in Zuckerhutformen von nicht glasirtem Töpfergut abgelassen wird, welche in ihrer nach unten gewendeten Spitze ein Loch haben, das mit einem Pfropf verschlossen wird. Diese Formen sind mit der Spitze über steinerne Gefässe gestellt, welche nach dem Ausziehen des Pfropfes das nicht Krystallisirte aufnehmen. Nachdem die Masse in den Hutformen erkaltet ist, wird sie mit Stäben umgerührt, wodurch eine körnige Krystallisation bewirkt wird. Sobald der Zucker vollkommen fest geworden ist, wird der Pfropf ausgezogen und der Syrup abfliessen gelassen. Um dann den Syrup wegzuschaffen, welcher noch durch die Capillar-Attraction der Zuckerkörner zurückgehalten wird, schabt man das nach oben gewendete breitere Ende des Hutes einen Zoll tief ab, und belegt ihn statt dessen eben so hoch mit gepulvertem reinen Zucker, worauf man diesen mit Thon bedeckt, der zuvor bis zu einer gewissen Consistenz mit Wasser angerührt worden ist. Dieses Wasser sickert allmählig aus dem Thon, löst den reinen Zucker auf und treibt den gefärbten Syrup mit derjenigen Langsamkeit aus, welche seine geringe Flüssigkeit erfordert. Diese Operation wird mit dem technischen

schen Ausdruck Decken bezeichnet, und muss, für die reinsten Zuckerarten, 3 bis 4 Mal wiederholt werden, ehe das unten Abfliessende farblos wird. Nachdem der gefärbte Syrup abgeronnen ist, wird der Hut herausgenommen, und auf seiner Basis in eine Trockenstube gestellt, wo er von sehr heisser Luft umgeben ist, die nach und nach das Wasser von der Zuckerauflösung, womit die Poren des Hutes erfüllt sind, wegnimmt.

Bei diesem Raffinirungsprozess wendet man das Kalkwasser an, damit es durch seine Vereinigung mit einem Theile des färbenden Extractivstoffes diesen unauflöslich mache; aber da sowohl dieser Niederschlag, als auch andere, dem rohen Zucker mitfolgende, mechanisch eingemengte Unreinigkeiten, beim Durchseihen der Zuckerauflösung, die Poren des Seihtuches verstopfen, so setzt man Ochsenblut, Eiweiss oder selbst Milch zu, welche, wenn sie in der Flüssigkeit gerinnen, die aufgeschwemmten Unreinigkeiten umschliessen, und dadurch die Verstopfung des Seihtuches verhindern. Eiweiss und Milch sind zu theuer, man hält sich deshalb zum Ochsenblut; da aber auch dieses nicht immer verhältnissmässig zum Behufe der Raffinirung erhalten werden kann, so wird es bisweilen angewendet, nachdem es schon durch Aufbewahrung in die scheusslichste Fäulniss übergegangen und voller Würmer ist. Dies hat zu vielen Versuchen Anlass gegeben, dieses schmutzige Reinigungsmittel zu entbehren. An einigen Orten hat man mit Vortheil die Anwendung von Gallertsäure aus der Rinde einer in Westindien wachsenden Species von *Ulmus* versucht, welche nicht den Beigeschmack giebt, welchen der Zucker durch Anwendung der Rinde von *Ulmus campestris* bekommt. Wilson hat vorgeschrieben, auf 100 Pfund in Kalkwasser aufgelösten Zuckers 8½ Loth schwefelsaures Zinkoxyd zuzumischen, das in der geringsten erforderlichen Menge kochendheissen Wassers aufgelöst ist, die Masse wohl umzurühren, und, wenn der Syrup sehr gefärbt ist, 5 Minuten hernach 2 Loth ungelöschten, in Hydrat verwandelten und mit wenig Wasser angerührten Kalk zuzusetzen. Die Kalkerde zersetzt das Zinksalz, das gelatinöse Zinkoxydhydrat vereinigt sich theils mit aufgelöstem Extractivstoff und schlägt ihn nieder, und theils umschliesst es und sammelt Alles, was im Syrup un-

aufgelöst schwebt. Am besten von allen diesen Reinigungsmitteln ist indessen die Methode des Franzosen Constant, mit Knochenkohle zu reinigen, geglückt, und hat nun schon an vielen Orten die alte Raffinirungsmethode verdrängt. Man löst den Zucker auf die gewöhnliche Art in Kalkwasser mit Hülfe von Wärme auf. Wenn die Auflösung + 65° heiss ist, wird fein gepulverte Knochenkohle, so wie sie bei den Salmiakfabriken oder durch trockene Destillation von Knochen gewonnen wird, bis zu 4 Proc. vom Gewichte des Zuckers zugesetzt; hierauf wird das Gemenge bis zum Kochen erhitzt, und dieses eine Stunde lang unterhalten, worauf die Flüssigkeit kochend durch Wolle geseiht wird. Sobald sie alsdann bis zu + 40° erkaltet ist, wird sie mit in Wasser wohl zerrührtem Eiweiss vermischt, (auf 1000 Pfund Zucker das Weisse von 40 Eiern). Sie wird darauf bis zum Kochen erhitzt und das Feuer ausgelöscht. Das Eiweiss gerinnt, schwimmt oben auf und wird abgeschäumt, nachdem man die Flüssigkeit ¾ Stunden ruhig stehen gelassen hat, worauf der klare Syrup bis zur gehörigen Concentrations - Probe eingekocht wird. Durch diesen Prozess wird ein vollkommen weisser Zucker gewonnen. Der ohne Kohle bereitete erscheint immer gelblich, wenn er neben diesen gehalten wird, ungeachtet man gewöhnlich zu dem ohne Kohle bereiteten Zucker etwas Indigo setzt, um ihm einen Stich ins Blaue zu geben *). Wendet man zur Reinigung des Zuckers Blutlaugenkohle statt Beinschwarz an, so braucht man nur 1/10 so viel von ersterer als von letzterem. In neuerer Zeit hat man mit grossem Vortheil angefangen, Knochenkohle anzuwenden, ohne sie mit dem Syrup zu kochen. Die Kohle wird nämlich schichtweise in eine hölzerne Form gelegt und darin mit einer gewissen Genauigkeit eingepackt, so dass die aufgegossene Flüssigkeit genau dadurch gehen muss, ohne sich Nebenwege zu bahnen. Diese Vorrichtung, welche nach ihrem Erfinder den Namen *Dumont's* Filtrum führt, hat den Vorzug, dass die meisten fremden Substanzen sich in der ersten Schicht absetzen, und eine reinere Flüssigkeit

*) Man hat Beispiele gehabt, dass statt des Indigo's Smalte genommen worden ist; ein Betrug, der leicht entdeckt werden kann, weil die Smalte beim Auflösen des Zuckers unaufgelöst bleibt.

immer auf eine reinere Kohle gelangt, die dann mit grösserer Leichtigkeit die letzte Farbe wegnimmt. Sobald sich die Kohle so mit Farbstoffen gesättigt hat, dass sie keine Dienste mehr leisten kann, lässt man den darin zurückgebliebenen gefärbten Syrup durch reines Wasser verdrängen, so dass sie also nicht verloren geht. Das Nähere über diesen sehr wohl ausgedachten Apparat ist jedoch zu technisch, als dass es hier ausführlicher abgehandelt werden könnte.

Eine andere Schwierigkeit beim Raffinations-Process besteht darin, dass die Temperatur, welche zu Ende des Kochens der Zuckerauflösung zur Verjagung des Wassers erfordert wird, sehr nahe an derjenigen liegt, wobei der Zucker in seiner Zusammensetzung verändert wird. Während des Einkochens erhöht sich der Kochpunkt allmählig bis zu + 110°. Wenn der Syrup diesen Wärmegrad zum Kochpunkt hat, so ist er gerade fertig, um anzuschiessen. Wird er im Mindesten länger gekocht, so steigt die Temperatur, es verändert sich die Zusammensetzung des Zuckers und man erhält mehr Syrup und weniger festen Zucker. Deswegen muss man gegen diesen Punkt zu äusserst aufmerksam sein, und den Syrup ausgiessen oder das Feuer auslöschen, so wie er erreicht ist. Man pflegt deshalb zur Feuerung nur Steinkohlen zu gebrauchen, die in einem Augenblick mit Wasser ausgelöscht werden können. Um in diesem Falle nicht von der Aufmerksamkeit der Arbeiter abhängig zu sein, hat man mehrere Auswege versucht, und dazu zum Theil sehr complicirte und kostbare Apparate erdacht. Wilson leitet, in einem besondern Reservoir erhitzten, Fischthran durch Röhren, welche in mehreren Richtungen mit Schlangenwindungen durch das die Zuckerauflösung enthaltende Gefäss gehen. Der Fischthran nimmt, ohne sich zu zersetzen, eine weit höhere Temperatur an, als zum Kochen des Zuckers nöthig ist, und die Schnelligkeit seines Durchganges durch den Zucker, worauf die Temperatur dieses letzteren beruht, wird durch eine Pumpe bestimmt, die ihn wieder in die Erwärmungspfanne zurück führt. In dem Augenblicke, wo die Bewegung der Pumpe aufhört, hört auch die Erwärmung auf. Howard macht den Apparat, worin der Zucker gekocht wird, luftleer, worauf die Verdampfung bei einer so gelinden Hitze (höchstens bei + 50°) vor sich geht, dass kein Zucker zersetzt werden

kann. Diese Methoden sind mit Erfolg im Grossen ausgeführt worden. Zu denselben kann man noch die von den Gebrüdern Derosne rechnen, nämlich den Zucker mit einem gleichen Gewicht Alkohols zu maceriren, welcher den Syrup auflöst und den reinen Zucker zurücklässt, von dem man die braune, unklare Flüssigkeit abtropfen lässt, und ihn dann auspresst und trocknet. Diese Methode hat sich aber bei der Ausführung im Grossen nicht bewährt.

Der Theil vom Zucker, welcher nach der Krystallisation durch das geöffnete Ende der Hutform ausfliesst, wird Syrup genannt. Er enthält eine andere Varietät von Zucker, welcher nicht krystallisirbar ist, und sich theils mit dem krystallisirenden im Zuckerrohre selbst findet, theils durch's Kochen gebildet wird. Die in den verschiedenen Perioden der Raffination erhaltenen Syrupsorten sind mehr oder weniger braun gefärbt und enthalten noch mehr oder weniger krystallisirbaren Zucker, der durch erneuerte Operationen daraus abgeschieden wird.

Der Rohzucker zerfällt also in zwei Varietäten.

a) Krystallisirter oder *Hutzucker*, dessen Aussehen und äussere Eigenschaften allgemein bekannt sind. Als Hutzucker bildet er ein Aggregat von kleinen Krystallkörnern. Wird er bis zur vollen Sättigung in Wasser aufgelöst, und an einem warmen Orte langsam abdampfen gelassen, so schiesst er dabei in klaren, farblosen, geschoben vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung an. Diese Krystalle werden häufig im Grossen aus noch nicht völlig reinem Zucker bereitet, und auf Bindfaden anschiessen gelassen. Dadurch entstehen die stänglichen Zusammenhäufungen von farblosen oder gelben Krystallen, die man Kandiszucker nennt. Das spec. Gewicht des krystallisirten oder des Hutzuckers ist 1,6065. Im Dunkeln gestossen, phosphorescirt er. Durch Erhitzen bis zum anfangenden Schmelzen verliert er nichts an Gewicht, er enthält aber dessen ohngeachtet chemisch gebundenes Wasser. Wird eine abgewogene Quantität Zucker in Wasser aufgelöst und mit dem 4fachen Gewichte fein geriebenen, wasserfreien Bleioxyds vermischt und eingetrocknet, so verbindet sich der Zucker mit dem Bleioxyd und lässt sein Wasser entweichen, so dass von 100 Th. aufgelösten Zuckers nur 94,7 Th. mit Bleioxyd vereinigten Zuckers übrig

bleiben. Dieses Wasser, welches also 5,3 Proc. vom Gewicht des Zuckers beträgt, enthält 1/10 vom Sauerstoff des Zuckers, und der krystallisirte Zucker besteht aus einem Atom wasserfreiem Zucker und einem Atom Wasser. — Wird der Zucker gelinde erhitzt, so schmilzt er und gesteht nachher zu einer klaren, farblosen, durchsichtigen Masse; aber bei einer sehr unbedeutend über den Schmelzpunkt erhöhten Temperatur wird Gas daraus entwickelt und die Masse gelb oder braun gefärbt. Die theils farblosen, theils gelblichen Caramellen unserer Zuckerbäcker sind Producte einer solchen Schmelzung mit oder ohne Zersetzung. Bei der trockenen Destillation giebt der Zucker saures Wasser mit brenzlichem Oel, ein Gemenge aus 3 Th. Kohlenwasserstoffgas, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas und 1 Th. Kohlensäuregas, und hinterlässt 1/4 von seinem Gewicht Kohle, die in offener Luft ohne Rückstand verbrennt.

In *Wasser* löst sich der Zucker in allen Verhältnissen auf, und aus der kochendheiss gesättigten Auflösung schiesst er beim Erkalten, wie wir oben gesehen haben, körnig an, und kann nur durch Abdampfung in regelmässigen Krystallen erhalten werden. Das verschiedene spec. Gew. einer Zuckerlösung von verschiedenem Zuckergehalt, welches zu kennen bisweilen von Nutzen sein kann, ist von Niemann bestimmt worden. Das Folgende ist ein Auszug davon für jedes 5te Procent:

5	1,0179	40	1,1781
10	1,0367	45	1,2043
15	1,0600	50	1,2325
20	1,0830	55	1,2602
25	1,1056	60	1,2882
30	1,1293	65	1,3160
35	1,1533	70	1,3430

Wenn man das von einem geschwärzten Spiegel reflectirte und durch eine Turmalinscheibe polarisirte Licht durch eine Auflösung von Zucker in Wasser zum Auge gelangen lässt, so verschwindet nicht das Licht zwischen beiden in denjenigen Richtungen, in denen es gänzlich absorbirt wird, wenn die Zuckerlösung nicht dazwischen gestellt ist, sondern es entstehen Regenbogenfarben, die in einer gewissen Ordnung auf einander folgen, wenn die Polarisationsebene von

Rechts nach Links gedreht wird. Auf den Grund der Ordnung dieser Farben sagt man, dass ein Körper das Licht nach Rechts oder Links polarisire. Der Rohrzucker hat die Eigenschaft, die bestimmte Folge von Farben beim Drehen nach Links hervorzubringen, und man sagt daher, dass er das Licht nach Links polarisire, gleich wie wir vorher beim Stärkegummi gesehen haben, dass es die Farbenfolge in der entgegengesetzten Richtung hervorbringt, und es also das Licht nach Rechts polarisirt.

Von *Alkohol* wird der Zucker aufgelöst, aber um so schwieriger, je wasserfreier dieser ist, und eine kochendheiss gesättigte Auflösung schiesst beim Erkalten in Krystallen an. 1 Th. Zucker löst sich in 80 Th. kochenden wasserfreien Alkohols auf, und schiesst daraus beim Erkalten fast wieder gänzlich an. Dagegen bedarf er von Spiritus, von 0,83 spec. Gewicht, nur 4 Th.; aber auch daraus schiesst der grösste Theil wieder nach einiger Zeit an.

In der Luft ist der Zucker unveränderlich, auch in aufgelöster Form. Eine Auflösung von Zucker in reinem Wasser verändert sich nicht, wenn sie im Schatten steht und vor dem Hineinfallen fremder Stoffe verwahrt ist. Im Sonnenlicht erzeugt sich bisweilen Schimmel darauf; wird sie aber mit gewissen Pflanzen- oder Thierstoffen vermischt, so entsteht darin ein Zerstörungsprocess, dessen ich beim Zuckerrohrsaft erwähnte, und den wir Weingährung nennen. Der Zucker wird dabei in Kohlensäure, die sich mit Aufbrausen entwickelt, und in Alkohol verwandelt, welcher in der Flüssigkeit bleibt. (Siehe weiter unten: Weingährung.) Vauquelin fand, dass Zuckerrohrsaft, der, nach Verkorkung der Flaschen, zur Zerstörung des Sauerstoffs der Luft über dem Safte bis zu + 100° erhitzt worden war, sich auf der Reise von Martinique nach Frankreich in eine zähe, schleimige Masse verwandelt hatte, die kaum aus den Flaschen gebracht werden konnte. Dieser Pflanzenschleim hatte sich zum Theil aus der Flüssigkeit abgesetzt, war in Alkohol unauflöslich, gab mit Schwefelsäure keinen Traubenzucker, aber mit Salpetersäure Oxalsäure, ohne Schleimsäure.

Ich erwähnte schon, dass eine sehr concentrirte Auflösung von Zucker, wenn man sie lange kochend erhält, oder deren Temperatur über + 110° steigt, auf die Art ver-

ändert wird, dass ein Theil des Zuckers nicht mehr anschiesst. Dieser so veränderte ist *b)* die zweite Varietät des Rohrzuckers, welche wir *Syrup* genannt haben, und der einige Chemiker den Namen Schleimzucker geben, welchen er nicht verdient, da er intensiver süss ist, als der feste Zucker. Er findet sich am reichlichsten in dem im Handel vorkommenden braunen Syrup; der meiste aber bleibt in der Melasse. Er kann durch vorsichtiges Abdampfen eingetrocknet und die trockne Masse geschmolzen werden. Er ist immer gefärbt, und es ist ungewiss, ob dies von fremder Einmengung herrührt. Die geschmolzene Masse ist hart, durchscheinend und glasig im Bruch. An der Luft wird er feucht und verwandelt sich wieder in braunen Syrup, hat aber gewöhnlich etwas brenzlichen Geschmack. Er wird leicht von Alkohol aufgelöst, ohne daraus krystallisirt erhalten werden zu können. Er scheint oft von selbst in Gährung kommen zu können, dies rührt aber dann von fremden Materien her, die dem braunen Syrup bei der Raffination, vorzüglich aus dem Ochsenblute, beigemengt wurden.

Ich muss hierbei bemerken, dass man nicht mit dieser Art von Zucker den nicht krystallisirenden Zucker verwechseln muss, den man bisweilen bei Analysen von Pflanzen erhält, und dessen Anschiessen durch Einmengung fremder Stoffe, z. B. Gummi, verhindert werden kann.

Der Zucker wird durch *Chlor* zersetzt, und dabei entstehen, nach Simonin, dieselben Producte, wie bei der Behandlung des Gummi's mit Chlor, d. h. Salzsäure und die nicht krystallisirbare Säure, welche neben Oxalsäure aus Zucker und Salpetersäure hervorgebracht wird (siehe Oxalsäure und Aepfelsäure). Wird eine Zuckerlösung mit einer freien stärkeren *Säure*, sei ihr Radical einfach oder zusammengesetzt, vermischt und damit längere Zeit sich selbst überlassen, so verwandelt sich der Rohrzucker durch die katalytische Einwirkung der Säure zuerst in Traubenzucker, was um so schneller erfolgt, je mehr Säure beigemischt worden ist. Unter Beihülfe von Wärme geht diese Verwandlung sehr schnell vor sich. Der katalytische Einfluss der Säure geht aber noch weiter und es werden, nach Malaguti's Versuchen, allmälig Humus und Humussäure gebildet, wenn dabei die Luft abgeschlossen war; hat diese

aber Zutritt, so bildet sich dabei auch zugleich noch Ameisensäure. Auf dieses Verhalten werde ich später bei der Wirkung der Säuren auf organische Substanzen wieder zurückkommen. Kein Theil der Säure wird dabei zersetzt, und verdünnte Salpetersäure hat ganz dieselbe Wirkung wie verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure bringt, wenn Zucker darin aufgelöst wird, diese Wirkung sogleich hervor. Salpetersäure verwandelt den Zucker, wie bekannt, in Oxalsäure. — Durch Kochen mit *Alkali* erleidet der Zucker dieselbe Veränderung, wenn das Kochen lange fortgesetzt wird. Bei dieser Veränderung entwickelt sich nichts gasförmiges; bei der Bildung der Ameisensäure aber wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen.

Der Zucker verbindet sich mit *Salzbasen*. Wird Zucker zu einer Auflösung von Kalihydrat gemischt, so löst er sich auf, verliert seine Süssigkeit und gibt nach dem Abdampfen eine Masse, die sich in Alkohol nicht auflöst, die aber, wenn das Kali genau mit Schwefelsäure neutralisirt wird, unzersetzten, durch Alkohol ausziehbaren Zucker hinterlässt. Wird feingeriebener, trockener Zucker über Quecksilber in Ammoniakgas gelassen, so lange als noch Gas absorbirt wird, so schrumpft er zusammen, wird zusammenhängend, dicht, weich, so dass er mit dem Messer geschnitten werden kann, und riecht nach Ammoniak. Völlig mit Gas gesättigt, besteht diese Verbindung aus 90,28 Th. Zucker, 4,72 Th. Ammoniak und 5,00 Th. Wasser, oder aus einem Atom Zucker, einem Atom Wasser und einem Atom Ammoniak *). In der Luft zersetzt sie sich, und das Ammoniak dunstet vollkommen mit Hinterlassung des Zuckers ab. Der Zucker löst die Hydrate der alkalischen Erden auf, und verbindet sich damit zu einer nicht krystallisirenden, kaum süssen Masse, welche nach dem Abdampfen zähe wird, und zuletzt zu einer gelblichen, im Bruche muschligen und gummiähnlichen Substanz erhärtet. Sie ist in Alkohol unauflöslich, und wird dadurch aus der Auflösung in Wasser niedergeschlagen. Nach Daniell's Versuchen kann Zucker sein halbes Gewicht Kalkerde auflösen. Daniell fand, dass wenn diese Auflösung, in einigermassen concentrirtem Zustande, einige Zeit lang stehen gelassen wird, die Kalkerde nach

*) Das Atom des Ammoniaks = NH^3 angenommen.

und nach kohlensauer wird, sich in kleinen rhomboëdrischen Krystallen absetzt, und die Masse sich in einen farblosen Kleister ohne Geschmack verwandelt, der beim Abdampfen eine feste, bräunliche, durchsichtige, gummiähnliche Masse gibt, die in Wasser wieder auflösbar ist, und aus dieser Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, Zinnchlorür und Alkohol gefällt wird*). Mit Bleioxyd gibt der Zucker zwei Verbindungen, von denen die eine auflöslich, die andere unauflöslich ist. Wird eine Auflösung von Zucker mit Bleioxyd digerirt, so löst sich das Oxyd auf, und man erhält eine gelbliche Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, und nach dem Abdampfen eine nicht krystallisirende zähe Masse gibt, die an der Luft wieder feucht wird. Kocht man eine Zuckerauflösung mit Bleioxyd im Ueberschuss und filtrirt die Auflösung kochendheiss, so setzt sie in dem verschlossenen Gefässe nach 24 Stunden weisse, voluminöse Flocken ab. Dieselbe Verbindung erhält man in fester Form, wenn die Zuckerauflösung so lange in einem verschlossenen Gefässe mit Bleioxyd digerirt wird, als dieses noch Zucker aufnimmt. Sie ist weiss, voluminös, leicht, ohne Geschmack, und sowohl in kaltem als kochendem Wasser unauflöslich. Um nicht zersetzt zu werden, muss sie im luftleeren Raume getrocknet werden. Diese Verbindung brennt wie Zunder, wenn sie an einem Punkt angezündet wird, und hinterlässt Bleikugeln. Sie wird von Säuren, und selbst auch von neutralem essigsauren Bleioxyd aufgelöst, welches mit dem Bleioxyd ein basisches Salz bildet und den Zucker in Freiheit setzt. Mit Wasser vermischt, wodurch man Kohlensäure leitet, erhält man den Zucker wieder in Auflösung, und kohlensaures Bleioxyd bleibt unaufgelöst. Die Verbindung des Bleioxyds mit Zucker ist in Alkohol unlöslich. Sie besteht, nach Versuchen, aus 58,26 Th. Bleioxyd und 41,74 Th. Zucker, oder aus einem Atom Zucker und 2 Atomen Bleioxyd, was nach der Rechnung 57,65 Bleioxyd und 42,35

---

*) Man hat gefunden, dass die von Cruikshank angegebene Reduction des Zuckers zu Gummi, durch Phosphorcalcium, in derselben Art von Veränderung bestanden hat, welche die Kalkerde allein bewirkt. Vogel gibt jedoch an, dass Phosphor, beim Ausschluss der Luft, auf Kosten des Zuckers zu phosphoriger Säure oxydirt werde, und eine schwarze, klebrige Masse hinterlasse.

Zucker gibt. — Nach Versuchen von Becquerel löst sich Kupferoxyd in einer gemischten Auflösung von Zucker und Kalihydrat zu einer blauen, ins Purpurfarbene ziehenden Flüssigkeit auf.

Der Rohrzucker verbindet sich, so viel man bis jetzt weiss, mit keinem Salz; er verändert aber mehrere Metallsalze. Am merkwürdigsten ist seine Eigenschaft, sowohl kohlensaures als basich essigsaures Kupferoxyd zu einer grünen Flüssigkeit aufzulösen, woraus das Kupferoxyd nicht von Alkali, wohl aber von Cyaneisenkalium und Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Ure behauptet, dass aus der Auflösung von basisch essigsaurem Kupferoxyd das Kupfer von keinem Reagens gefällt werde. — Werden Auflösungen von Kupfersalzen mit Zucker gekocht, so wirkt dieser reducirend darauf. Aus schwefelsaurem Kupferoxyd wird metallisches Kupfer gefällt, in der Flüssigkeit bildet sich eine kleine Menge Oxydulsalz, und mit dem Metalle schlägt sich zugleich eine braune, in Ammoniak auflösliche Substanz nieder. Aus dem salpetersauren Salz wird nichts gefällt, aber es bildet sich Oxydulsalz, und kaustisches Kali schlägt Oxydulhydrat mit gelber Farbe nieder. Aus essigsaurem Kupferoxyd wird beim Kochen viel Oxydul niedergeschlagen, es wird Essigsäure frei, und die übrigbleibende Salzauflösung gibt nach dem Verdampfen ein nicht krystallisirendes Magma. Aus salpetersaurem Silberoxyd schlägt der Zucker im Kochen ein schwarzes Pulver von noch nicht ausgemittelter Zusammensetzung nieder. Aus Kupfer- und Quecksilberchlorid schlägt er Chlorür nieder, welches sich aus dem Kupfersalz erst beim Erkalten absetzt. Aus Chlorgold wird ein hellrothes, bald dunkelroth werdendes Pulver niedergeschlagen. Rose hat gezeigt, dass wenn man Zucker zu einer Auflösung eines Eisenoxydsalzes mischt, das Eisenoxyd von Ammoniak nicht vollständig niedergeschlagen wird.

Die Zusammensetzung des Rohrzuckers ist von Gay-Lussac und Thénard, von Prout, von Liebig und von mir untersucht worden. Die Zusammensetzung des wasserfreien Zuckers ist nur von mir bestimmt, und wurde durch Verbrennung der in Wasser unauflöslichen und wasserfreien Verbindung mit Bleioxyd gefunden. Ich erhielt folgende Resultate:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	44,99	12	44,917
Wasserstoff	6,41	20	6,111
Sauerstoff	48,60	10	48,972

Das Atom des Zuckers wiegt hiernach 2042,05. Nach der Analyse hatte ich 21 Atome Wasserstoff berechnet, aber Liebig hat gezeigt, dass die Anzahl derselben 20 sein müsse, wenn die Metamorphosen des Zuckers erklärbar sein sollen.

Der wasserhaltige krystallisirte Zucker, der ein Atom Wasser enthält, ist zusammengesetzt aus:

	Pr.	G. L. u. Th.	Bz.	Lg.	At.	Berech.
Kohlenstoff	42,85	42,47	42,225	42,301	10	42,58
Wasserstoff	6,44	6,90	6,600	6,454	22	6,37
Sauerstoff	50,71	50,63	51,175	51,501	11	51,05

Hierbei verdient es bemerkt zu werden, dass wasserfreier Rohrzucker und Stärke vollkommen isomerisch sind, wie auch, dass der wasserhaltige Zucker ganz dieselbe Zusammensetzung wie Gummi hat. Hieraus sind auch die leichten Uebergänge durch katalytischen Einfluss, wobei dieselben Producte aus ihnen gebildet werden, zu erklären.

Der Zucker scheint in Europa bis zu den Kriegszügen Alexander des Grossen unbekannt gewesen zu sein, war aber auch nachher noch eine Seltenheit und wurde blos in der Arzneikunde gebraucht, bis er endlich von venetianischen Kaufleuten während der Kreuzzüge im südlichen Europa verbreitet wurde. Die Entdeckung von Amerika, und die Anlegung von Zuckerpflanzungen daselbst, machten ihn erst so allgemein, wie er jetzt ist. Ausser seinem angenehmen süssen Geschmack besitzt er auch die Eigenschaft, organische Stoffe vor Fäulniss zu bewahren. In der Pharmacie braucht man ihn zu Syrupen, welche gewöhnlich Pflanzensäfte und zuweilen auch Infusionen oder Decocte sind, in denen man so viel Zucker aufgelöst hat, dass sie Consistenz erlangen, in welchem Zustande sie sich lange unverändert aufbewahren lassen; zu Conserven, welche Gemische sind von, in einem Holzmörser zerstossenen, frischen oder aufgeweichten Pflanzenstoffen mit gleichen Theilen, oder noch einmal so viel feingeriebenen Zuckers, die gut zusammengeknetet werden; zu Condita, welche aus Pflanzentheilen

bestehen, die man, nach dem Kochen bis zum Erweichen in Syrup gelegt hat, und die sich so weich erhalten, ohne zu verderben. — In neuerer Zeit hat man den Zucker allgemeiner zur Bewahrung von Fleisch anzuwenden angefangen, indem er, in weit geringerer Menge angewendet, als von Kochsalz nöthig ist, die Fäulniss verhindert, ohne die Nahrhaftigkeit oder Schmackhaftigkeit des Fleisches zu vermindern. Auch bei Fischen hat man die fäulnisswidrige Kraft des Zukkers eben so wirksam gefunden, nachdem man zu diesem Endzweck das Innere der aufgeschnittenen Fische mit Pulver von Rohrzucker bestreut hat. — Der Zucker für sich ist nährend und besonders Bejahrten angemessen. Indessen würde er gewiss nicht allein zum Unterhalt des Körpers hinreichen können, da er unter seinen Bestandtheilen keinen Stickstoff enthält. Magendie fütterte Hunde mit Zucker, ohne ihnen etwas anderes zu fressen zu geben; sie magerten ab, bekamen Geschwüre auf den Augen und starben.

B. *Traubenzucker.* Dieser Zucker hat seinen Namen von den Weintrauben, worin er in so bedeutender Menge enthalten ist, dass er daraus im Grossen gewonnen werden kann. Er macht die zuckerartigen Körner in den getrockneten Trauben (Rosinen) und den mehlartigen Ueberzug auf den getrockneten Feigen aus; er findet sich im Honig, und er kann künstlich hervorgebracht werden durch Behandlung von Stärke, Gummi, Rohrzucker, Sägespähnen, leinenen *Lumpen* u. dergl. mit Schwefelsäure.

Während des Continental-Systems von Napoleon wurde ein grosser Preis auf die Entdeckung eines in hinlänglicher Menge zu beschaffenden Ersatzmittels für den Zucker von den Colonieen ausgesetzt. Bei den, sowohl durch den Mangel an Zucker, als durch die bedeutende Belohnung veranlassten Bemühungen, wurden zwei Wege entdeckt, Zucker für einen niedrigeren Preis zu erhalten, und beide lieferten dieselbe Zuckerart, die man damals noch nicht mit Sicherheit von dem Rohrzucker unterschied, wiewohl schon Lowitz auf das Dasein mehrerer ungleichen Zuckerarten aufmerksam machte. Proust zeigte, dass man aus dem Safte völlig reifer Weintrauben, durch ganz einfache Bereitungsmethoden, Zucker in solcher Quantität gewinnen könne, dass er zum Bedarf des ganzen südlichen Europa's

hinreichte; der grosse Preis wurde ihm zuerkannt, mit dem Vorbehalt, dass er eine Fabrikanstalt im Grossen anlegen solle; aber er willigte in diesen Vorbehalt nicht ein, und so bekam er nicht die ausgesetzte Belohnung. Einige Jahre später wurde von Kirchhoff in Petersburg entdeckt, dass man durch Kochen von Stärke mit verdünnten Säuren Zucker erzeugen könne, welche Entdeckuug von der russischen Regierung belohnt wurde.

Die Zuckerbereitung aus Trauben ist eine sehr einfache Operation. Der ausgepresste Saft der Trauben enthält in guten Jahren 30 bis 40 Proc. fester Stoffe, von denen der Zucker den grössten Theil ausmacht, und nur der geringere aus Eiweiss, zweifach weinsaurem Kali, Gummi und Extractivstoff besteht. Er reagirt auf freie Säure, die erst durch Zusatz von feingestossenem Kalkstein (Kreide sinkt schwieriger) gesättigt werden muss; nach dem Sättigen wird der klar gewordene Saft abgezapft, mit Eiweiss vermischt, aufgekocht und abgeschäumt, und, wenn er kochendheiss ein spec. Gewicht von 1,32 hat, erkalten gelassen. Nach einigen Tagen schiesst er in einer körnigen Masse an, die man abtropfen lässt und auspresst. Die abgelaufene Flüssigkeit liefert bei erneuertem Einkochen noch mehr Zucker. Der Traubensaft enthält auf 3 Th. krystallisirenden Zucker 1 Th. Syrup, der nicht zum Anschiessen zu bringen ist. Der ausgepresste Zucker wird, um ihn weiss zu bekommen, noch einmal mit Kohle umgekocht.

Zuckerbereitung durch Behandlung von Pflanzenstoffen mit Schwefelsäure. a) *Aus Stärke.* Wasser wird mit Schwefelsäure vermischt, und in diesem sauren Wasser ¼ seines Gewichts Stärke von Waizen, Kartoffeln u. dergl. aufgelöst, und, unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so lange gekocht, bis dass eine herausgenommene Probe, mit ihrem doppelten Volum Alkohol vermischt, nicht mehr gefällt wird. — Die zu dieser Operation erforderliche Zeit hängt von der Menge der Säure ab; mit 1 Proc. vom Gewicht des Wassers Schwefelsäure sind 36 bis 40 Stunden nöthig; mit 2½ Proc. 20 Stunden, mit 10 Proc. 7 bis 8 Stunden. Das letztere Verhältniss scheint das ökonomischste zu sein, wenn man die Bereitung nicht sehr im Grossen vornimmt, in welchem Falle 1 Proc. Säure und längeres Kochen

vortheilhafter ist. — Das Kochen kann in Kupfergefässen geschehen; am besten aber geschieht es in einem offenen Holzgefässe, in welches man durch ein hölzernes oder gläsernes Rohr Wasserdämpfe leitet. — Wenn Alkohol aus einer herausgenommenen Probe nichts mehr niederschlägt, so wird das Feuer weggenommen und die freie Säure mit gepulvertem Kalkstein gesättigt; die Masse wird hierauf geseiht, die durchgelaufene Flüssigkeit zum dünnen Syrup eingekocht und dann anschiessen gelassen. Nach 3 Tagen ist sie gewöhnlich durchaus zu einer gelben, körnig krystallinischen Masse erstarrt, die keine Mutterlauge mehr enthält. Wird die Flüssigkeit, vor dem Einkochen zu Syrup, mit 3 bis 4 Proc. vom Gewicht der Stärke Knochenkohle behandelt, so erhält man den angeschossenen Zucker schneeweiss. Durch Pulvern der gelben körnigen Masse bekommt der Zucker zwar auch ein weisses Ansehen, aber die Farbe seiner Auflösung bleibt doch braungelb.

Bei dieser Operation wird nichts aus der Luft absorbirt und nichts aus der Flüssigkeit in Gasgestalt entwickelt; sie geht gleich gut in verschlossenen und in offenen Gefässen vor sich, die Säure wird nicht zersetzt, und sättigt ganz dieselbe Quantität Basis nachher, wie vor der Bildung des Zuckers. Die Stärke ist demnach das Einzige, was hierbei in seiner Zusammensetzung verändert wird. Sie verwandelt sich, wie wir schon oben gesehen haben, in Gummi und nachher in Zucker. Die Einmengung von Kleber verhindert die Zuckerbildung; man erhält deswegen keinen Zucker aus Mehl, wenn es auf dieselbe Art mit Schwefelsäure behandelt wird. Auch soll man keinen Zucker aus Kartoffeln bekommen, wenn man sie mit der Säure kocht. Die Natur der Säure ist ebenfalls ziemlich gleichgültig, denn sehr verdünnte Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, Oxalsäure bewirken dieselbe Veränderung. Nach Kirchhoff sollen Phosphorsäure, Weinsäure und Essigsäure dabei unwirksam sein, was jedoch wahrscheinlich entweder von zu geringem Grad der Concentration, oder von zu kurzer Einwirkung herrührte. Bei dieser katalytischen Umsetzung der Bestandtheile der Stärke erhält man nach De Saussure von 100 Theilen Stärke 111 Theile Zucker, nach Brunner aber von 106 Theilen nur 108 Th. Hieraus ist es klar, dass bei der Verwandlung in Zucker

sich Wasser mit der Stärke verbindet und assimilirt, aber nicht als Wasser, sondern als Wasserstoff und Sauerstoff. De Saussure's Versuche stimmen nahe mit 2 Atomen Wasser überein, welche sich zu 1 Atom Stärke hinzuaddiren. Nach Brunner's Versuchen fällt diese Wassermenge zwischen 1 und 2 Atome.

Gleichwie man aus der Stärke durch katalytischen Einfluss von Malz Gummi erhält, kann man daraus auch Zucker bereiten, wenn das bei dem Stärkegummi, S. 386, angeführte Gemisch von Malzschrot, Stärke und Wasser 3 bis 4 Stunden lang in einer Temperatur von + 70°, aber nicht höher, erhalten wird. Der auf diese Weise gebildete Zucker ist schwer krystallisirt zu erhalten, weil viel Stärkegummi darin zurückbleibt; aber er geht leicht in Weingährung über. Weiter unten werden wir sehen, dass dieser Zuckerbildungsprocess die Hauptsache bei der Bereitung des Branntweins ist.

Ich habe schon oben angeführt, dass Stärkekleister von selbst in Zucker übergeht, und dass sowohl arabisches Gummi als gewöhnlicher Zucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker umgewandelt werden.

b) *Zuckerbereitung aus Holz.* Braconnot hat entdeckt, dass mehrere Pflanzenstoffe, welche zu dem mit dem gemeinschaftlichen Namen Holz bezeichneten Genus gehören, wie z. B. Sägespähne, Stroh, Lumpen von Leinwand, gepulverte Rinde, die Eigenschaft mit einander gemein haben, ebenfalls zuerst in Gummi und nachher in Traubenzucker umgewandelt zu werden. Aber es ist hierbei nothwendig, diese Stoffe mit concentrirter Schwefelsäure zu vermischen und sie damit stehen zu lassen. Dabei bildet sich nun zuerst Gummi, und die Schwefelsäure erleidet dabei, wenigstens einem Theile nach, eine solche Zersetzung, dass sich Unterschwefelsäure erzeugt, ohne gleichzeitige Entwickelung von Kohlensäuregas oder sonst einem anderen Gase; wird hierauf die Masse mit Wasser verdünnt und gekocht, so entsteht Zucker. Braconnot gibt folgende Vorschrift zur Bereitung von Zucker aus Leinen: Man zerschneidet ganz fein 12 Th. leinene Lumpen und vermischt sie in einer Reibschale unter fleissigem Umrühren mit 17 Th. concentrirter Schwefelsäure, die man nach und nach in kleinen Antheilen zusetzt, damit sich das Gemische nicht erhitzt. Nach

Verlauf von ¼ Stunde, nachdem die letzte Säure zugesetzt ist, hat man eine homogene, zähe, wenig gefärbte Masse, die man mit Wasser verdünnt und dann 10 Stunden lang kocht, worauf man die Säure mit kohlensaurem Kali sättigt; die Flüssigkeit wird abgeseiht und zum dünnen Syrup abgedampft, woraus der Zucker nach einigen Tagen in einer körnigen Masse anschiesst, die man gut auspresst, wieder auflöst, mit Kohlenpulver kocht und abdampft, worauf man einen ganz reinen und farblosen Zucker erhält.

c) *Traubenzucker aus Honig.* Der Honig ist eine, von den Bienen aus den Blumen gesammelte, concentrirte Auflösung von Zucker. Die Flüssigkeit aus den Hönigbehältern der Blumen wird von den Bienen verschluckt, und von ihren Organen theils in Honig, theils in Wachs verwandelt; der für den Bedarf des Körpers überschüssige Theil von verschlucktem Zucker wird von der Biene wieder abgegeben, und in den leeren Räumen der Honigkuchen in Gestalt eines gelben Syrups angesammelt, dessen Geschmack und Geruch, je nach den verschiedenen Blumen, woraus er gesammelt wurde, etwas veränderlich ist, welcher aber die allgemeinen Charaktere hat, dass er gelblich, halbflüssig ist und eine, dem Honig eigenthümliche Süssigkeit besitzt. Der Honig enthält zwei Arten von Zucker, von welchen der eine körnig krystallisirt, und, nach Allem, was man bis jetzt zu vermuthen Ursache hat, mit dem Traubenzucker *identisch ist.* Der andere dagegen kann nicht krystallisiren, und ist sehr nahe verwandt mit dem braunen Syrup aus dem Zuckerrohr, mit dem er aber noch nicht so genau verglichen worden ist, dass sich mit Gewissheit entscheiden liesse, ob sie gleiche oder verschiedene Species von nicht krystallisirendem Zucker seien. Ausserdem enthält der Honig einen gelben Farbstoff, bisweilen etwas Mannazucker, Wachs und eine in Alkohol unauflösliche, gummiartige Substanz. Man trennt diese beiden Zuckerarten mittelst des Alkohols von einander, welcher in der Kälte wenig vom krystallisirten Zucker auflöst, aber den nicht krystallisirenden aufnimmt. Man wäscht den unaufgelöst gebliebenen mit Alkohol aus, presst ihn, löst ihn in Wasser, behandelt ihn mit Knochenkohle und Eiweiss, und erhält ihn dann nach dem Abdampfen in einer körnig-krystallinischen Masse. Aber diese Zerlegung des Honigs hat keinen

keinen ökonomischen Vortheil, ich habe sie blos als eine Methode angeführt, wie man den im Honig enthaltenen Traubenzucker abscheiden und untersuchen kann.

Der Traubenzucker schiesst aus einem, nicht allzuweit abgedampften, Syrup sehr langsam an, und dann doch immer so unregelmässig, dass sich seine Krystallform nicht leicht bestimmen lässt. So viel hat man bis jetzt mit Sicherheit gefunden, dass sie von der des Rohrzuckers verschieden ist. Er bildet gewöhnlich kleine, warzenförmige oder halbkugelförmige, aus feinen Nadeln, seltener aus sich durchkreuzenden Blättern zusammengesetzte, und vorstehende Theile von Rhomben zeigende Massen. De Saussure fand den durch freiwillige Zersetzung der Stärke erzeugten Zucker in kleinen quadratischen Tafeln oder Würfeln angeschossen. Wird pulverförmiger Traubenzucker auf die Zunge gebracht, so schmeckt er zugleich stechend und mehlig, und nachher, wenn er sich aufzulösen anfängt, schwach süss und zugleich etwas schleimig. Es ist davon 2½ Mal so viel nöthig, um einem gewissen Volum Wassers dieselbe Süssigkeit, wie von Rohrzucker, zu ertheilen. Dieser Zucker enthält viel mehr Wasser, als der Rohrzucker. Er schmilzt bei + 100° oder etwas darüber, und verliert dabei 8 Procent an Gewicht. Der geschmolzene bildet eine gelbliche, durchsichtige Masse, die zuerst Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und flüssig wird, und hierauf zu einer körnigen Krystallisation erstarrt. Bei der Destillation liefert er dieselben Producte, wie der Rohrzucker.

Der Traubenzucker ist in *Wasser* schwerer auflöslich, als der Rohrzucker. Er bedarf das 1⅓ fache seines Gewichts kalten Wassers, und bleibt, selbst beim Umrühren, lange darin liegen, ohne sich aufzulösen. Dieser Umstand ist Ursache, dass man diesen Zucker nicht mit Vortheil als Streuzucker gebrauchen kann. In kochendheissem Wasser löst er sich etwas schneller und in allen Verhältnissen auf; aber der Syrup bekommt nicht dieselbe Consistenz, wie von Rohrzucker, und lässt sich nicht in Fäden ziehen. Die Auflösung schmeckt süsser, als der Zucker selbst, und die beste Form, in welcher dieser Zucker zu ökonomischem Behufe angewendet werden kann, ist als Syrup, der hinlänglich dünn ist, um nicht anzuschiessen. Eine Auflösung dieses Zuckers

in Wasser verändert sich nicht für sich, aber mit Hefe versetzt, geht sie in eine lang anhaltende Weingährung über. Der Traubenzucker ist in *Alkohol* viel schwerer auflöslich, als der Rohrzucker. Aus der kochendheiss gesättigten Auflösung schiesst er beim Erkalten in unregelmässigen Krystallen an, die Alkohol zurückzuhalten scheinen; denn ich fand, dass aus Alkohol abgesetzte Krystallkrusten von diesem Zucker nach 16jähriger trockener Aufbewahrung deutlich nach Alkohol schmeckten.

Von concentrirten und verdünnten *Säuren* wird er in seiner Zusammensetzung auf dieselbe Weise wie der Rohrzucker zerstört. Von Salpetersäure wird er in Aepfelsäure und Oxalsäure umgewandelt.

Der Traubenzucker hat zu *Salzbasen* eine schwächere Verwandtschaft, als der Rohrzucker. Er vereinigt sich indessen mit denselben, und schmeckt dann bitter und schwach alkalisch; wird aber ein Ueberschuss der Base zugesetzt und das Gemische auch nur bis zu + 60° bis 70° erwärmt, so wird die Zuckerauflösung braun und riecht wie angebrannter Zucker. Man hat angegeben, dass dieser Zucker von Kalkwasser braun werde; aber dies ist unrichtig. Man kann mit demselben so viel Kalkerde vereinigen, dass alle Süssigkeit verschwindet, und die Auflösung bei gelinder Wärme bis zur dünnen Syrupsconsistenz abdampfen. Die Verbindung erhält sich weich, klebt an den Fingern, und löst sich in Alkohol auf. Im Kochen wird sie braun und setzt kohlensaure Kalkerde ab. Setzt man Kalkerdehydrat in grösserer Menge zu, so verwandelt es sich in eine schleimige Masse, die sich allmälig zu einer basischen Verbindung auflöst, und dann von Alkohol in weissen, käseartigen Flocken gefällt wird. Mit Alkohol gewaschen, bildet sie eine weisse Masse, die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und durchscheinend wird. Beim Trocknen wird sie leicht braun. Sie enthält, nach völligem Austrocknen, 24,26 Proc. Kalkerde und 75,74 Proc. Zucker und chemisch gebundenes Wasser. Wird die Verbindung des Zuckers mit Kalkerde durch Kohlensäuregas zersetzt, so erhält man den Zucker unverändert wieder. Mit Bleioxyd verbindet sich der Traubenzucker schwieriger; eine Portion Bleioxyd löst sich sogleich auf, aber die basische Verbindung bildet sich äusserst

schwierig, und sie lässt sich nicht bis zum Kochen erhitzen, ohne braun zu werden und angebrannt zu riechen. Bei einem Versuche, den Wassergehalt dieses Zuckers mittelst der Verbindung mit Bleioxyd zu bestimmen, verlor er 11,14 Proc., wurde aber dabei beim Eintrocknen deutlich braun, und roch wie gebrannter Zucker, ohngeachtet die Temperatur nie über + 60° ging.

Dieser Zucker verbindet sich mit einigen *Salzen*. Calland fand, dass, wenn man in einer gesättigten Kochsalzauflösung bis fast zur Sättigung Traubenzucker auflöst, beim freiwilligen Abdampfen das Salz in Dodecaëdern anschiesst. Nach Brunner krystallisirt diese Verbindung in doppelt sechsseitigen Pyramiden. Durch Wiederauflösung und Umkrystallisirung können die Krystalle von Kochsalz gereinigt werden. Sie sind farblos, hart, leicht pulverisirbar, schmecken zugleich salzig und süss, verlieren auf warmem Sand im luftleeren Raume über Schwefelsäure nichts an Gewicht, lösen sich leicht in Wasser, aber sehr schwierig in starkem Alkohol. Nach Brunner's Analyse bestehen sie aus 13,5 Proc. Kochsalz und 86,5 Proc. Zucker, ohne chemisch gebundenes Wasser. — Basisch essigsaures Kupferoxyd wird in Menge vom Traubenzucker aufgelöst. Die Auflösung ist grün, und setzt, nach dem Filtriren, allmälig ein rothes Pulver ab, welches nach dem Auswaschen seine Farbe behält, ohne sich höher zu oxydiren. Es ist eine Verbindung von Kupferoxydul mit einem nicht sauren Stoff, der sich durch Schwefelwasserstoffgas abscheiden lässt. Durch Kochen bildet sich mehr davon. Die Auflösung des Kupferoxydsalzes im Traubenzucker wird nicht von Alkohol gefällt. Dieser Zucker löst nicht das kohlensaure Kupferoxyd auf.

Die Zusammensetzung dieses Zuckers ist von De Saussure und von Prout untersucht worden; letzterer analysirte den Zucker aus Honig. Folgendes ist das Resultat ihrer Analysen:

	Zucker v. Trauben.	v. Stärke.	v. Honig.	Atome.	Berechn.
Kohlenstoff	36,71	37,29	36,36	12	36,80
Wasserstoff	6,78	6,84	7,06	28	7,01
Sauerstoff	56,51	55,87	56,58	14	56,19

Die Anzahl der Atome ist von Liebig bestimmt, und zeigt einen Zuschuss von nicht weniger als 4 Atomen Wassers

auf 1 Atom Stärke. Dieses ist jedoch viel mehr, als durch die Versuche gerechtfertigt wird, welche zur Bestimmung der Menge von Zucker aus einer bestimmten Menge Stärke angestellt worden sind. Nach dieser Berechnung würde das Atomgewicht = 2267,03 sein.

Brunner hat auch den künstlich bereiteten Traubenzucker analysirt; um ihn aber in einem bestimmten Grade von Trockenheit und Reinheit zu haben, wandte er dazu ein bestimmtes Gewicht der krystallisirten Verbindung des Zukkers mit Kochsalz an. Von nicht weniger als 9 Analysen erhielt er als Mittelzahlen:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,452	12	40,46
Wasserstoff	6,709	24	6,65
Sauerstoff	58,839	12	52,89

Diese Analyse unterscheidet sich von den vorhergehenden durch 2 Atome Wasser, welche dem Zucker vielleicht als Krystallwasser angehören können, und sich bei + 100° abscheiden lassen. Nach Brunner's Analyse besteht der Traubenzucker aus 1 Atom Stärke, welches 2 Atome Wasser aufgenommen hat, womit De Saussure's Product von der Verwandlung der Stärke in Zucker übereinstimmt. Sein Atomgewicht ist dann 2237,84. Wird aber das Atomgewicht nach der Analyse der Verbindung mit Kochsalz mit der Annahme berechnet, dass diese aus 1 Atom Kochsalz und 2 Atomen Zucker besteht, so fällt es zu 2416,0 aus, welches von dem von Liebig bestimmten Atomgewicht abweicht. Inzwischen muss bemerkt werden, dass wenn ein geringer Fehler in der Analyse der Kochsalzverbindung enthalten ist, welche dann 14 Proc. Kochsalz enthalten müsste, auch Brunner's analytisches Resultat damit übereinstimmen würde. Das Höchste aber, was Brunner in 100 Theilen der krystallisirten Verbindung fand, war 13,786 Proc. Kochsalz. Es ist also klar, dass diese Verhältnisse einer Revision bedürfen.

Man hat den Traubenzucker in der Haushaltung anzuwenden versucht, aber bis jetzt scheinen seine Vortheile die damit verbundenen Uebelstände nicht aufzuwiegen. Zu seinen Vortheilen gehört, dass er von dem Landwirth aus Substanzen producirt werden kann, die ihm seine Aecker liefern, und zwar durch einen Process, der nicht einmal so künstlich ist, wie

der des Bierbrauens oder Branntweinbrennens, und dass folglich ein Artikel, für welchen das Land an Indien und überhaupt an den Handel anderer Länder grosse Summen gibt, von den Consumenten selbst bereitet werden kann. Aber zu seinen unvortheilhaften Seiten gehört, dass dieser Zucker eine so geringe Süssigkeit hat und so schwer auflöslich ist; süsst man mit seinem Syrup, so muss so viel zugesetzt werden, dass das süss Gemachte ganz bemerklich verdünnt wird, und süsst man mit dem Pulver, so ist zur Auflösung oft ¼ Stunde und darüber nothwendig. Indessen sind diese Unvortheilhaftigkeiten nicht so ganz unüberwindlich, dass nicht die Bereitung und der Gebrauch dieses Zuckers bei dem weniger bemittelten Landmanne ganz vortheilhaft werden könne. In Frankreich hat man diesen Zucker auch zur Branntweingährung bereitet; dies ist indessen ein unnöthiger Umweg, seitdem man schon die Stärke in Gährung zu bringen gelernt hat. In Frankreich gebraucht die weniger bemittelte Klasse einen Syrup von eingekochtem Traubensaft, welcher zur Verhinderung der Gährung geschwefelt wird, indem man Schwefel in einer bis zu ⅓ mit Traubensaft angefüllten Tonne verbrennt, und diese dann gut umschüttelt, oder auch, indem man in den Saft etwas schwefligsaure Kalkerde wirft und damit gut umrührt. Diese Operation wird *le mutisme* genannt; nachdem sie vorgenommen ist, wird der Saft bis zu 1,28 spec. Gewicht abgedampft und so zum Verbrauche aufbewahrt. — Ich glaube, dass die schleimige Süssigkeit des Traubenzuckers, die an sich recht angenehm ist, ihm in der Pharmacie als Vehikel für Brustmittel einen Vorzug vor den Präparaten aus Rohrzucker verschaffen werde.

C. *Mannazucker (Mannit).* Er findet sich in verschiedenen Pflanzen, aber vorzüglich in dem zuckerartigen Saft, welcher von *Fraxinus ornus* und *rotundifolia*, einer im südlichen Europa wachsenden Eschenart, abgesondert wird. Er findet sich auch im Safte der Zwiebeln, Runkelrüben, des Sellerie's, der Spargeln, dem Splinte verschiedener Pinusspecies, zumal des Lerchenbaumes (*Pinus larix*), und ohne Zweifel in sehr vielen süssen Pflanzen, wenn man ihn auch noch nicht darin gefunden hat. Proust zeigte zuerst, dass die Süssigkeit der Manna von einem, vom gewöhnlichen verschiedenen Zucker herrühre. Nach Versuchen von

Pelouze und **Jules Gay-Lussac** wird der Mannazucker in zuckerhaltigen Pflanzensäften, welche ihn ursprünglich nicht enthalten, gebildet, wenn sie in die sogenannte schleimige Gährung gerathen, z. B. wenn der Saft von Runkelrüben zur Darstellung von Milchsäure vorbereitet wird, wie ich bereits bei dieser Säure angeführt habe. Der frische Saft enthält keine Spur von Mannazucker, wenn er aber sauer geworden ist, so erhält man ihn daraus krystallisirt, wenn er zur Syrupsdicke abgedunstet worden ist. Mehrere Chemiker haben bemerkt, dass Mannazucker auch in der Lösung enthalten ist, in welcher durch Schwefelsäure Traubenzucker hervorgebracht, und welche hierauf der Weingährung unterworfen worden ist. Es ist jedoch späterhin von **Frémy** dargethan, dass dieser Mannazucker bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Stärke zugleich mit Traubenzucker gebildet werde. Er kann mit kochendem wasserfreien Alkohol ausgezogen werden, und krystallisirt dann bei der Abkühlung der Lösung aus. Dieser Umstand veranlasst eine Veränderung in den Ansichten über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Stärke, deren Beschaffenheit künftig wohl näher bestimmt werden wird. **Frémy** hat in jedem von ihm untersuchten Traubenzucker stets Mannazucker gefunden, aber die relative Quantität, in welcher er gebildet wird, ist noch nicht bekannt.

Aus den erwähnten Species von *Fraxinus* und *Pinus* fliesst während des Sommers ein klarer und dicker, sehr süsser Saft aus, welcher zu weissen oder schwach gelblichen Tropfen erstarrt, und dann gesammelt wird. Er macht, unter dem Namen Manna, einen in der Medicin angewandten Handelsartikel aus. Die von den Eschen erhaltene Manna ist die beste; die vom Lerchenbaume heisst Manna Brigantina, und ist so unangenehm terpenthinhaltig, dass sie wenig zu gebrauchen ist. Die Manna besteht hauptsächlich aus Mannazucker; sie enthält dabei eine geringe Menge Rohrzucker, und eine eigene gelbliche, extractivartige Materie, welche den eigentlich wirksamen Bestandtheil derselben ausmacht, und durch welchen sie ein gelindes Abführungsmittel ist. Aus der Manna erhält man den Zucker durch Auflösung derselben in kochendem Alkohol, aus welchem der Mannazucker beim Erkalten krystallisirt. Man presst ihn aus und

krystallisirt ihn um. Die Manna enthält etwas mehr als 4/5 Mannazucker.

Aus dem Safte von Zwiebeln, Runkelrüben u. a., welche zugleich eine der vorhergehenden Zuckerarten enthalten, kann der Mannazucker nicht eher abgeschieden werden, als bis diese durch die Weingährung zerstört worden sind, wo dann der Mannazucker übrig bleibt und abgeschieden werden kann*). Aus dem Saft der Selleriewurzel dagegen, welcher nicht weniger als 7 Proc. liefern soll, kann er direct erhalten werden.

Der Mannazucker krystallisirt am besten aus der Auflösung in Spiritus, die man langsam erkalten lässt; gewöhnlich bildet er aber nur kleine, farblose, durchsichtige, vierseitige Nadeln. Er hat einen schwachen, aber angenehm süssen Geschmack, und zergeht fast augenblicklich auf der Zunge. Bei wenigen Graden über 100° schmilzt er, ohne an Gewicht zu verlieren, und erstarrt dann wieder krystallinisch. Bei stärkerem Erhitzen wird er unter gleichen Erscheinungen, wie der Rohrzucker, zersetzt. In Wasser löst er sich leicht zu einem Syrup auf, welcher nach dem freiwilligen Verdampfen zu einer körnig-krystallinischen Masse gesteht. Diese Auflösung erhält sich sehr gut, und kann nicht in Gährung versetzt werden, weshalb man auch in einer mit den vorhergehenden Zuckerarten gemischten Auflösung desselben jene durch Gährung zerstören und den Mannazucker allein zurückbehalten kann. Von kaltem Alkohol wird er schwierig aufgelöst, leicht aber von kochendem, und überhaupt um so leichter, je mehr Wasser dieser enthält. Eine kochendheiss gesättigte Auflösung von Mannazucker in Alkohol gesteht beim Erkalten so völlig, dass das Gefäss umgekehrt werden kann; indessen kann der Alkohol aus dem Krystallgewebe ausgepresst werden. Der Mannazucker gibt mit Salpetersäure Aepfelsäure und Oxalsäure, ohne Spur

---

*) Pfaff führt, als eine eigene Species, einen Zucker an, den man erhält, wenn das Extract der Graswurzel (*Triticum repens*) mit Alkohol gekocht und die Auflösung erkalten gelassen wird, wobei der Zucker in feinen, weissen, biegsamen Nadeln anschiesst, die sich so verweben, dass der Alkohol von einem einzigen Procent Zucker zu gestehen scheint. Diese Eigenschaften stimmen so gut mit denen des Mannazuckers überein, dass man sie wohl schwerlich, ohne entscheidende Beweise ihrer Verschiedenheit, für verschiedene Arten halten kann.

von Schleimsäure. Concentrirte Arseniksäure färbt er ziegelroth. Seine Auflösung in Wasser löst Bleioxyd zu einer alkalischen Flüssigkeit auf, welche von kaustischem Ammoniak gefällt wird. Im Uebrigen sind die Eigenschaften dieses Zuckers nicht weiter untersucht.

Nach den Analysen von De Saussure, Prout und von Liebig besteht der Mannazucker aus:

	De S.	Pr.	L.	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	38,53 —	38,7 —	39,8532 —	6 —	40,0228
Wasserstoff	7,87 —	6,8 —	7,7142 —	14 —	7,6234
Sauerstoff	53,60 —	54,5 —	52,5480 —	6 —	52,3537

Brunner, sowie auch Henry und Plisson, welche diesen Zucker gleichfalls analysirt haben, fanden;

	Br.	H. & Pl.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	40,084 —	40,33 —	4 —	40,13
Wasserstoff	7,529 —	7,73 —	9 —	7,37
Sauerstoff	52,387 —	51,84 —	4 —	52,50

Diese Resultate stimmen so gut mit einander überein, dass sie sehr wohl eine gleiche Zusammensetzungs-Formel andeuten, welche jedoch darum hier ungewiss bleibt, weil wir das gefundene Atomgewicht nicht auf andere Weise controliren können.

Der Mannazucker hat keine Anwendung; auch scheint er an der abführenden Eigenschaft der Manna keinen Theil zu haben.

D. *Schwammzucker.* Er ist von Braconnot in verschiedenen Schwämmen entdeckt worden, nämlich in *Agaricus acris*, *A. volvaceus*, *A. theogalus*, *A. campestris*, *Boletus juglandis*, *Peziza nigra*, *Merulius cantharellus*, *Phallus impudicus*, *Hydnum hybridum* und *H. repandum*, und Schrader fand denselben in den Morcheln, *Helvella mitra*. Er findet sich wahrscheinlich in noch mehreren Schwammarten.

Um ihn zu erhalten, zerreibt man den frischen Schwamm in einem Mörser mit ein wenig Wasser, seiht die Masse, presst sie aus, und dampft die Flüssigkeit bis fast zur Trockne ab. Der Rückstand wird mit Alkohol angerührt, so lange als dieser noch auflöst; die braune Flüssigkeit setzt, nachdem der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und sie so concentrirt worden ist, Krystalle von unreinem Schwamm-

zucker ab. Man löst ihn in kochendheissem Alkohol auf, und lässt ihn noch einmal krystallisiren."

Der Schwammzucker hat eine grosse Neigung zu krystallisiren, sowohl aus seiner Auflösung in Alkohol, als aus der in Wasser, und schiesst beim freiwilligen Abdampfen in langen vierseitigen Prismen mit quadratischer Basis an. Ein Tropfen, selbst von einer verdünnten Auflösung, gibt beim Eintrocknen auf Glas eine Krystallvegetation. Er ist farblos, schmeckt weit weniger süss, als die vorhergehenden, und löst sich in Wasser und in Alkohol etwas schwieriger auf, als Rohrzucker. Die mit Hefe versetzte Auflösung in Wasser geht in Weingährung über. Beim Erhitzen schmilzt der Schwammzucker, und wird unter denselben Erscheinungen, wie gewöhnlicher Zucker, zerstört. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit rother Farbe aufgelöst; zugemischtes Wasser scheidet ein weisses Coagulum ab. Salpetersäure verändert ihn wie gewöhnlichen Zucker. Schrader bemerkt, dass dabei Zucker von *Helvella mitra* Dämpfe von Aether ausstosse. Die übrigen Säuren scheinen nicht darauf einzuwirken; aus der Auflösung in denselben schiesst er wieder unverändert an. Seine Verbindungen mit Salzbasen sind nicht untersucht. Seine Auflösung fällt nicht die gewöhnlichen Reagentien *)

E. *Süssholzzucker*, ist in der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und in dem daraus bereiteten, unter dem Namen Lakriz allgemein bekannten Extract enthalten. Ein ähnlicher Zucker findet sich auch in den Blättern eines auf den An-

---

*) In einem krankhaften Erzeugniss des Roggens, welches unter dem Namen *Mutterkorn (Secale cornutum)* bekannt ist, hat Wiggers einen eigenthümlichen Zucker gefunden, welcher aus dem mit Wasser behandelten Alkoholextract auskrystallisirt, wenn die Lösung zur Syrupsdicke abgeraucht und an einem kühlen Ort längere Zeit verwahrt wird. Er bildet geschobene vierseitige, mit 2 Flächen zugespitzte Prismen, die Zuspitzungsflächen auf die stumpfen Seitenkanten aufgesetzt. Er ist farblos, durchsichtig und weingährungsfähig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. Schmilzt, verkohlt sich mit dem Geruch nach angebranntem Zucker, gibt mit Salpetersäure Oxalsäure, zersetzt aber nicht, wie der Rohrzucker, im Kochen das essigsaure Kupferoxyd. Im Ganzen hat er viel Aehnlichkeit mit dem Schwammzucker; aber des letzteren Krystallform ist ein rechtwinkliges Prisma.

tillen sehr allgemeinen Strauchgewächses, des *Abrus praecatorius*. Diese Art Zucker, welche vielleicht eher ein Genus für sich ausmachen sollte, zeichnet sich dadurch aus, dass sie süss und zugleich bitter oder selbst ekelhaft schmeckt, und dass der Geschmack davon am stärksten hinten im Schlund und im oberen Theil der Luftröhre bemerkbar ist. Er krystallisirt nicht, und ist sowohl in Wasser, als in Alkohol auflöslich. Mit Salpetersäure gibt er keine Oxalsäure, auch ist er nicht der Weingährung fähig.

a) Süssholzzucker aus der Süssholzwurzel (von *Glyc. glabra*). Diesen Zucker erhält man theils aus der in den Apotheken vorkommenden Wurzel, theils aus dem im Handel unter dem Namen Lakritz bekannten Extract davon, welches von diesem Zucker seinen süssen Geschmack hat. Aus der Wurzel erhält man ihn durch Ausziehen mit kochendheissem Wasser, und Abdampfeu der Flüssigkeit bei sehr gelinder Wärme bis zu einem geringeren Volum und Vermischen mit Schwefelsäure, welche einen weissen Niederschlag bewirkt, der den Süssholzzucker, nebst einer aus der Wurzel ausgezogenen Portion Eiweiss, enthält. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, welches freie Schwefelsäure enthält, und hierauf mit etwas reinem Wasser, worauf man ihn in Alkohol auflöst, welcher das Eiweiss zurücklässt. Zu der Auflösung setzt man tropfenweise eine Auflösung von kohlensaurem Kali, bis dass die Flüssigkeit nicht mehr bemerklich sauer reagirt, worauf man filtrirt und abdampft. Der Zucker bleibt dann in Gestalt einer gelben durchscheinenden, gesprungenen, vom Gefässe leicht ablösbaren Masse zurück.

Aus Lakritz erhält man diesen Zucker, wenn man ersteren in warmem Wasser auflöst, mit Eiweiss klärt, ohne welches die Flüssigkeit nicht filtrirt werden kann, und nach dem Filtriren mit Schwefelsäure fällt; der Niederschlag wird auf's Filtrum genommen und so lange gewaschen, als das Wasser noch gefärbt abläuft, worauf man ihn in Alkohol auflöst und wie oben behandelt. Dieser Niederschlag enthält kein Eiweiss, auch wenn der Lakritz nur in kaltem Wasser aufgelöst war.

Der Süssholzzucker, so wie man ihn aus der Wurzel erhält, ist eine gelbe durchscheinende Masse, die als gröbliches Pulver mit gepulvertem Bernstein Aehnlichkeit hat,

welche den der Wurzel eigenthümlichen, erst im Schlunde bemerkbaren, intensiv süssen Geschmack hat, und welche sowohl in Alkohol, als in Wasser leicht auflöslich ist. Aus dem Lakritz hat er einen etwas verschiedenen Geschmack und eine braune Farbe, welche selbst nicht von Blutlaugenkohle verändert oder weggenommen wird. Wird der Süssholzzucker in offener Luft erhitzt, so bläht er sich wie Borax auf, entzündet sich und brennt mit klarer Flamme und vielem Rauch. Pulver davon in die Lichtflamme geworfen, brennt mit derselben Lebhaftigkeit, wie Lycopodium, aber mit weisserem Feuer.

Der ausgezeichnetste Character des Süssholzzuckers ist seine grosse Verwandtschaft sowohl zu Säuren als zu Salzbasen und mehreren Salzen.

Mit *Säuren* bildet er in Wasser schwer auflösliche Verbindungen, die, wenn das Wasser freie Säuren enthält, fast ganz unauflöslich sind. Aus verdünnten Auflösungen schlagen sie sich erst nach einiger Zeit nieder. Sie werden sowohl mit organischen, als mit unorganischen Säuren gebildet. Schwefelsaurer Süssholzzucker setzt sich anfangs als eine leichte Trübung ab, sammelt sich dann zu einer etwas zusammenhängenden Masse, die durch Kneten in lauem Wasser, gleich einem halbgeschmolzenen Harz, zusammenhängend und klebrig wird. Er schmeckt, nach völligem Auswaschen, nicht sauer, sondern süss, wie der reine Süssholzzucker, backt aber auf der Zunge zusammen, und löst sich nur langsam im Speichel auf. Von kochendem Wasser wird er aufgelöst, und wenn die Auflösung gesättigt war, so gesteht sie beim Erkalten zu einer zitternden Gallert. Die Farbe der Auflösung ist hellgelb. In Alkohol aufgelöst, wird er nicht von Wasser gefällt, und beim Abdampfen der Auflösung bleibt eine durchscheinende, hellgelbe, extractartige Substanz zurück, die nach völligem Austrocknen undurchsichtig und strohgelb wird. Er verbrennt wie der reine Zucker, und hinterlässt keine Spur von Asche. Essigsaurer Süssholzzucker wird wie der vorhergehende niedergeschlagen, dem er ähnlich ist; aber in kochendem Wasser ist er viel auflöslicher und bildet beim Erkalten eine steifere Gallert; beim Eintrocknen hinterlässt er blasse, fast weisse, süss schmekkende Schuppen, die sich leicht vom Gefäss ablösen.

Mit *Basen* vereinigt sich dieser Zucker, so dass, wenn man ihn mit einer Säure niedergeschlagen hat und diese mit einer Base abscheidet, der Zucker sich mit der im Ueberschuss zugesetzten Base verbindet; es ist daher nothwendig, bei seiner Abscheidung nicht mehr davon zuzusetzen, als zur Sättigung der Säure nöthig ist, und zugleich die saure Verbindung in Auflösung zu haben, weil die Verbindung des Zuckers mit einer Base seine unauflösliche Verbindung mit einer Säure nicht zersetzt. Es ist nicht möglich, den Süssholzzucker nach der eben angeführten Methode absolut frei von Alkali zu bekommen, weil dieses in Alkohol nicht ganz unauflöslich ist, wenn man nicht eine geringe Portion der sauren Verbindung in der Auflösung unzersetzt lässt. Wird Süssholzzucker mit kohlensaurem Kali, kohlensaurer Baryterde oder Kalkerde vermischt und digerirt, so entweicht allmälig die Kohlensäure, indem sich der Zucker mit der Base zu einem in Wasser auflöslichen Körper verbindet, welcher, wenn er keinen Ueberschuss an Base enthält, nur süss schmeckt, und beim Uebergiessen mit einer Säure nicht die geringste Spur von Kohlensäure entwickelt. Diese Verbindungen werden von Wasser leicht aufgelöst, und auch, wiewohl in geringerer Menge, von Alkohol. Sie krystallisiren nicht, sondern sehen nach dem Eintrocknen wie Extracte aus. Von Kohlensäuregas werden sie nicht zersetzt, wenn man es in ihre Auflösung leitet. Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Süssholzzucker in Alkohol lange mit kohlensaurer Baryterde oder Kalkerde digerirt, so erhält man eine in Alkohol auflösliche Portion, aber in dem Grade, als die Digestion fortdauert, schlägt sich eine grössere Portion nieder, welche in Wasser auflöslich und die kohlensäurefreie Verbindung der Base mit dem Zucker ist.

Auch mit Salzen verbindet sich der Süssholzzucker, wiewohl der frische, aus der Wurzel gezogene weniger leicht, als der brenzliche aus dem Lakritz. Wird letzterer durch kohlensaures Kali aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure geschieden, so bekommt man einen braunen, unauflöslichen Rückstand, der sich in Wasser vollkommen auflöst, und nach dem Abdampfen eine schwarze, gesprungene, nicht im Mindesten krystallinische Masse von süssem Geschmack zurücklässt. Vom frischen Zucker bekommt man nur krystallisirendes

schwefelsaures Kali. Sowohl der frische, als der braune Zucker fällen die meisten Metallsalze, wie z. B., salpetersaures Kupferoxyd, neutrales essigsaures Bleioxyd, Zinnchlorür u. a. m.; Quecksilberchlorid-Auflösung wird aber dadurch nicht gefällt. Diese Niederschläge sind wirkliche Verbindungen mit dem Salze, und geben bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoffgas nichts oder nur sehr wenig in kaltem Wasser Auflösliches, aber einige davon, z. B. der Niederschlag mit dem Zinnsalz, werden von Alkohol zersetzt, welcher ein Gemenge von reinem Zucker und salzsaurem Zucker aufnimmt, und einen zinnoxydulhaltigen Rückstand lässt. Tropft man eine Auflösung von Süssholzzucker in eine Auflösung von basischem essigsaurem Bleioxyd, mit der Vorsicht, dass das Salz nicht neutral wird, so bekommt man einen Niederschlag, der aus Zucker und Bleioxyd besteht, und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt werden kann, aber dann das Blei mechanisch zurückhält, so dass er sich weder bald klärt, noch sich klar filtriren lässt. Dies wäre sonst die sicherste Art, den Süssholzzucker vollkommen frei von Säure und von Basis zu erhalten.

Der Süssholzzucker wird nicht von Galläpfelinfusion gefällt.

b) Süssholzzucker aus *Abrus praecatorius* (dieselbe Pflanze, von welcher die zu Perlenschnüren benutzten rothen, an dem einen Ende schwarzen Bohnen erhalten werden). Man macht eine Infusion von den zerhackten trocknen Blättern, und schlägt diese Infusion mit Schwefelsäure nieder. Der Niederschlag wird gerade so wie der aus der Infusion der Süssholzwurzel behandelt. Er ist viel dunkler, ohngefähr so wie der aus dem Lakritz. Der erhaltene Zucker ist gelbbraun, dunkel, extractartig und durchscheinend. Es hat einen mehr bitteren, als süssen Geschmack, und zeigt erst im Schlunde einige, dem vom Lakritz ähnliche Süssigkeit, obgleich immer das Bittere darin vorherrscht. Der ausgezogene Zucker ist bitterer, als die Blätter beim Kauen sind, woraus man schliessen kann, dass er bei der chemischen Behandlung etwas verändert wird. Werden die Blätter erst mit Alkohol ausgezogen, und das Extract nach der Abdestillirung desselben in Wasser aufgelöst, so bekommt man eine

Einmengung von Grün, wahrscheinlich von grünem Wachs, das nachher nicht mehr abgeschieden werden kann, und den Zucker und seine Verbindungen färbt. Uebrigens verhält sich der Süssholzzucker aus *Abrus praecatorius* zu Säuren, Salzbasen *) und Salzen ganz wie der aus der Süssholzwurzel. Er gehört daher zu demselben Genus, und der hauptsächlichste Unterschied liegt im Geschmack, der bei dem von Abrus weit unangenehmer ist.

Der Süssholzzucker hat die Eigenschaft, den Gaumen und den oberen Theil der Luftröhre zu belegen, und bei dem gelinde entzündlichen Zustand dieser Theile den mangelnden natürlichen Schleim zu ersetzen, und er wird deshalb allgemein beim Husten und Brustleiden gebraucht, und macht einen Bestandtheil vieler Brustmittel aus. Der aus Abrus wird zu demselben Zweck auf den Antillen als Infusion angewendet. Ausserdem macht der Süssholzzucker noch einen Bestandtheil der Tabakssaucen aus.

Als zu dieser Art Zucker gehörig, betrachtet man auch den süssen Stoff vom Engelsüss (*Polypodium vulgare*), welcher gänzlich in sofern den Character der vorhergehenden hat, dass er im Schlunde stark süss schmeckt, und welcher selbst den Süssholzzucker als Brustmittel übertrifft. Aber dieser süsse Stoff hat ganz andere Eigenschaften. Eine Infusion dieser Wurzel wird nicht sogleich durch Säuren gefällt, sondern nach einigen Stunden bildet sich ein weisser Niederschlag, und in der Flüssigkeit verschwindet die Süssigkeit. Dieser Niederschlag wird gelb, und gibt bei Behandlung mit einem Alkali einen durch die Einwirkung des Alkali's roth gefärbten Stoff, der in Wasser auflöslich und nicht süss ist. Die mit Schwefelsäure niedergeschlagene Infusion, mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt und filtrirt, ist gelb, nicht im Mindesten süss, und setzt beim Zutritt der Luft, ohngefähr wie eine Indigoküpe, eine dunkel purpurfarbene Materie ab. — Wird dagegen eine Infusion von Engelsüss mit Bleiessig gefällt, filtrirt und durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, so erhält man eine farblose Flüssig-

*) Eine Verbindung von diesem Zucker mit Baryterde im Ueberschuss, aus welcher diese mit Kohlensäuregas ausgefällt war, gab nach dem Abdampfen, Filtriren und Eintrocknen eine Extractmasse mit eingemengten Krystallen.

keit, welche nach gelinder Verdampfung der Essigsäure ein schwach gelbliches Extract von fader Süssigkeit hinterlässt, das indessen nicht mehr den characteristischen süssen Geschmack vom Engelsüss hat. Der Niederschlag mit Bleiessig gibt durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoffgas eine zu einem Extract eintrocknende Substanz, die piquant und zusammenziehend schmeckt, und die Eisenoxydsalze grün färbt.

Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss.

Die Pflanzen enthalten Substanzen, welche sehr viel Aehnlichkeit mit dem Eiweiss und dem Faserstoff der thierischen Flüssigkeiten haben, und die man daher mit dem gemeinschaftlichen Namen *vegetabilisch-animalische Substanzen* bezeichnet. Diese Substanzen enthalten Stickstoff, und sehr oft Schwefel und Phosphor. Jede Pflanze enthält etwas davon; sie gehören daher zu den allgemeinsten Bestandtheilen des Pflanzenreichs, obgleich sie in vielen Pflanzen nur in unbeträchtlicher Menge vorkommen.

Zuerst lenkte Beccaria die Aufmerksamkeit auf diese Stoffe bei einer Untersuchung des Körpers, welcher nach der Abscheidung der Stärke aus dem Waizen übrig bleibt, und der wegen seiner Eigenschaft, an allen ihn berührenden Gegenständen zu kleben, den Namen *Gluten vegetabile* erhielt. Rouelle d. j. zeigte nachher, dass ein ähnlicher Stoff sich in dem ausgepressten Safte der meisten Pflanzen aufgelöst findet, in welchem er durch Erhitzen gerade wie Eiweiss gerinnt. Man verglich nachher diese Substanzen und versuchte, sie unter ein gemeinschaftliches Genus zu bringen. Fourcroy bemühte sich zu zeigen, dass das Geronnene aus dem Safte der Pflanzen von gleicher Beschaffenheit wie das Eiweiss aus dem Thierreich sei. Proust glaubte gefunden zu haben, dass es mehr mit dem *Gluten vegetabile* übereinstimme. Einhof endlich zeigte bei einer sehr sorgfältigen Untersuchung von Roggen, Gerste, Erbsen, Bohnen und deren theils reifen, theils unreifen Stroh, dass es zwei bestimmt verschiedene vegetabilisch-animalische Substanzen gebe, von denen die eine dem thierischen Eiweiss gliche, die andere aber, die er *Gluten* (Kleber) nannte, nicht bestimmt einer thierischen Substanz entspräche.

Wir haben es daher hier mit zwei Genus zu thun, deren Species sich von einander nach den ungleichen Pflanzen ohngefähr eben so unterscheiden, wie das Fleisch der verschiedenen Thierarten. Diese beiden Genera nennen wir Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss.

A. *Pflanzenleim (Gluten vegetabile)* hat seinen Namen von seiner Eigenschaft, zu kleben und zusammenzuhaften, die er auch z. B. dem Mehlkleister mittheilt. Er findet sich in den Samen der Gräser, vorzüglich der Getreidearten, so wie in den Hülsenfrüchten (Erbsen und Bohnen), in welchen allen er mit Stärke und Pflanzeneiweiss verbunden ist. Seine Hauptcharactere sind, dass er im isolirten Zustand in Wasser fast unauflöslich ist, dass er im feuchten Zustand klebt, und dass er nach dem Trocknen gelb und durchscheinend wird. Er ist gewöhnlich schwach sauer von einer damit verbundenen Säure, welche theils Essigsäure, theils Phosphorsäure ist. Er ist in Alkohol, vorzüglich in kochendem, auflöslich. Aus seiner Auflösung in Säuren wird er durch Cyaneisenkalium gefällt, wobei sich nach und nach die innere Seite des Glases mit einem halbdurchsichtigen Absatz bekleidet. Von Galläpfelinfusion wird er gefällt, und der Niederschlag löst sich im Kochen nicht auf.

B. *Pflanzeneiweiss (Albumen vegetabile)* kommt in den erwähnten Samen mit Pflanzenleim vermischt vor; es findet sich in den Emulsion bildenden Samen oder solchen, die beim Zerstossen mit Wasser eine Milch geben, wie z. B. Mandeln, Ricinuskörner, Hanfsamen u. a., und ist in diesen mit Oel verbunden. Es kommt ferner in allen Pflanzensäften vor, die beim Erhitzen gerinnen. Das Pflanzeneiweiss ist vor seiner Gerinnung durch Wärme in Wasser auflöslich. Es klebt nicht und wird nach dem Trocknen weiss, grau, braun oder schwarz. Von kaustischen Alkalien wird es leicht aufgelöst, deren ätzenden Geschmack es neutralisirt, und daraus kann es wieder durch im Ueberschuss zugesetzte Säuren gefällt werden. Man kann die Auflösung mit einer Säure vermischen, so dass sie sauer wird und das Lakmuspapier röthet, ohne dass sich etwas niederschlägt. Die Auflösung wird blos milchicht, oder klärt sich beim Erhitzen. Ein Zusatz von einem grösseren Ueberschuss von Säure schlägt das Pflanzeneiweiss nieder, und der Niederschlag

schlag ist eine chemische Verbindung mit der Säure, wenig auflöslich in saurem Wasser, aber auflöslich in reinem Wasser. Diese letztere Auflösung gibt einen starken Niederschlag, sowohl durch mehr hinzugesetzte Säure, als auch durch Cyaneisenkalium, Quecksilberchlorid und Galläpfelinfusion. Alle diese Umstände finden auch auf gleiche Weise mit dem thierischen Eiweiss statt.

Sowohl Pflanzenleim als Pflanzeneiweiss, in feuchtem Zustande sich selbst überlassen, faulen mit demselben übeln Geruch, wie thierische Stoffe, unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von essigsaurem Ammoniak. In einer gewissen Periode der Fäulniss nehmen sie, sowohl einzeln, als mit einander vermischt, den Geruch von altem Käse an. De Saussure liess 100 Gramm von Beccaria's Gluten, welcher ein Gemenge von Pflanzenleim mit Pflanzeneiweiss ist, mit 560 Gramm Wasser in einer Glasglocke über Quecksilber 5 Wochen hindurch stehen. Es faulte und entwickelte 2807 Cubikcentimeter Gas, wovon ³/₄ Kohlensäuregas und ¹/₄ reines Wasserstoffgas waren. — Bei der trocknen Destillation geben sie ein ammoniakalisches Wasser, essigsaures und kohlensaures Ammoniak, brenzliches Oel, und hinterlassen eine poröse Kohle, die sich nur schwierig einäschern lässt, und die beim Glühen mit kohlensaurem Kali Cyankalium gibt. Von Salpetersäure werden sie zersetzt, anfangs unter Entwickelung von Stickgas, nachher unter Bildung von Stickstoffoxydgas, Aepfelsäure, Oxalsäure, Welter's bitterem Stoff (wovon das Weitere nachher bei der Zersetzung der Pflanzenstoffe durch die Säuren) und einem talgartigen Fett, das auf der Flüssigkeit schwimmt.

1. *Pflanzenleim* und *Pflanzeneiweiss aus Waizen.* Wird Waizenmehl mit Wasser zu einem steifen Teig angemacht, in ein leinenes Tuch gebracht, und dieses oben dicht zugebunden, so dass es einen Beutel bildet, und dieser hierauf unter Wasser so lange geknetet, als letzteres noch davon milchig wird, so bleibt zuletzt in dem Tuche eine graue, zusammenhängende, elastische, klebrige Masse, Beccaria's Gluten, zurück, welcher hauptsächlich aus einem Gemenge von Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss besteht, gemengt mit Kleye von den zermahlenen Waizenkörnern, und in den meisten Fällen auch mit ein wenig Stärke, die nicht vollständig

getrennt wurde. Indessen ist dies nicht der ganze Gehalt des Waizens an diesen Stoffen, da sie während des Knetens theils in Wasser aufgelöst, theils mechanisch ausgerieben werden, und so mit der Stärke gehen. Um aus Beccaria's Gluten Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss von einander zu trennen, wird er mit kochendem Alkohol behandelt, so lange als dieser noch, kochendheiss filtrirt, sich beim Erkalten trübt. Er löst dabei den Pflanzenleim nebst einer anderen, noch nicht recht gekannten, Substanz auf, und lässt zuletzt das Pflanzeneiweiss zurück.

a) Den Pflanzenleim erhält man durch Vermischen der Alkoholauflösung mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols, worauf eine Flüssigkeit zurückbleibt, in welcher der Pflanzenleim in grossen, zusammenhängenden Flocken schwimmt, und nur eine geringe Portion ist mit Gummi verbunden und im Wasser aufgelöst. Der abgeschiedene Pflanzenleim ist blassgelb, klebt beim Umrühren zu einer einzigen zusammenhängenden Masse zusammen, die an den Fingern haftet, sich ausziehen lässt und nach dem Ausspannen wieder in ihre Gestalt zurückgeht, keinen Geschmack, aber einen eigenen Geruch hat. In trockner Luft sich selbst überlassen, wird er auf der Oberfläche glänzend, nimmt eine tiefer gelbe Farbe an, und trocknet nach und nach zu einer durchscheinenden, dunkelgelben, einer getrockneten thierischen Substanz ähnlichen Masse ein. Von Alkohol wird er mit blassgelber Farbe aufgelöst, und wird die Auflösung ohne vorherige Vermischung mit Wasser abgedampft, so bleibt der Pflanzenleim in Gestalt eines gelben, durchsichtigen Firnisses zurück. Wird der Pflanzenleim mit kaltem Alkohol macerirt, so wird er weiss, scheidet eine schleimige Materie in Klümpchen ab, und bildet eine milchige Auflösung. Jene Materie ist kein Pflanzenleim, aber nahe damit verwandt, und bisher noch wenig untersucht, weshalb ich nachher noch einige Worte darüber sagen will. Im Kochen wird sie aufgenommen, macht aber nach dem Erkalten eine concentrirte Auflösung schleimig. Wird Pflanzenleim im Kochen von einem wasserhaltigen Spiritus aufgelöst, so fällt er nach dem Erkalten mit seiner ganzen Klebrigkeit wieder nieder. In Aether, so wie in fetten und flüchtigen Oelen, ist er unauflöslich. Wird

feuchter Pflanzenleim mit Essigsäure übergossen, so schwillt er auf, wird schleimig, verliert seine gelbe Farbe, und wird halb flüssig. Wird er nun mit Wasser vermischt, so bleiben schleimige Flocken unaufgelöst, und die Auflösung hat das Ansehen von einer Flüssigkeit, die mit einigen Tropfen Milch vermischt ist. Kochen verändert dabei Nichts. Hierbei löst sich der eigentliche Pflanzenleim in der Säure auf, und die eben erwähnte, in Alkohol schwer auflösliche Materie, die auch in der Säure unauflöslich ist, wird schleimig, und ist schwer von der Auflösung zu trennen, so dass diese immer milchig durch's Filtrum läuft. Giesst man die dünne Auflösung ab, so kann der zurückbleibende schleimige Theil mit Spiritus gewaschen werden, welcher Pflanzenleim und Essigsäure aufnimmt, und der schleimigen Materie die Eigenschaft, das Filtrirpapier zu verstopfen, benimmt. Die Auflösung von Pflanzenleim in Essigsäure, so viel wie möglich von der schleimigen, in der Säure unauflöslichen, oder wenigstens sehr schwer löslichen Materie befreit, trocknet zu einem farblosen, durchsichtigen Firniss ein; von kaustischem oder kohlensaurem Ammoniak, ohngefähr in der zur Sättigung der Essigsäure hinreichenden Menge zugesetzt, wird er in Flokken gefällt, die nach einiger Zeit zusammenbacken und alle ursprünglichen Eigenschaften des Pflanzenleims haben. In diesem Zustand fehlt ihm alle Reaction auf Säure oder Alkali; mit lauem Wasser behandelt, löst sich eine geringe Menge darin auf, so dass die Flüssigkeit schwach von Galläpfeltinktur getrübt wird. Nach dem Trocknen ist er durchsichtig, wie dunkelgelbes Glas. Wird der Pflanzenleim mit einer etwas verdünnten unorganischen Säure übergossen und damit zerrührt, so löst er sich nicht auf, nimmt aber eine Portion Säure auf, und wird die darüber stehende Säure abgegossen und der Pflanzenleim einige Mal mit Wasser abgespühlt, so löst er sich, mit Hinterlassung der schleimigen Substanz, zu einer von letzterer unklaren Flüssigkeit auf, die auch jetzt nicht durch Filtriren vollkommen klar zu erhalten ist. Die Verbindung des Pflanzenleims mit Schwefelsäure ist in reinem Wasser sehr schwer auflöslich; dagegen lösen sich die mit Salpetersäure und mit Chlorwasserstoffsäure sehr leicht auf. Sie werden auch von kochendem Alkohol aufgelöst, und wird während des Kochens etwas kohlensaure

Kalkerde zugesetzt, so kann der Pflanzenleim aus der Auflösung dann frei von Säure erhalten werden.

Wird eine gesättigte Auflösung von Pflanzenleim, entweder in Alkali oder in Essigsäure, mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuss vermischt, so wird der Pflanzenleim niedergeschlagen, und bildet, wenn er sich abgesetzt hat, wieder dieselbe klebrige Masse wie zuvor, welche aber nun, wie oben angeführt ist, eine Portion der Säure chemisch gebunden enthält. Wird dagegen die Auflösung mit Phosphorsäure oder Essigsäure vermischt, so trübt sie sich wohl sogleich, aber der Ueberschuss von Säure schlägt keinen Pflanzenleim nieder, sondern macht die Flüssigkeit, durch Abscheidung der in Säuren wenig löslichen, schleimigen Materie, nur milchig. Dagegen wirkt Phosphorsäure auf noch feuchten Pflanzenleim nicht viel auflösender, als die übrigen Mineralsäuren.

Von verdünntem kaustischen Kali, welches man nach und nach in kleinen Portionen zu mit Wasser vermischtem Pflanzenleim setzt, wird er zuerst schleimig, und löst sich nachher zu einer halbklaren, durch Filtriren nicht klar werdenden Flüssigkeit auf. Hat man mehr Pflanzenleim genommen, als das Alkali auflösen kann, so ist die Verbindung gesättigt, schmeckt nicht mehr alkalisch, sondern eigen zusammenziehend, und ist fast farblos. Abgedampft bei höchstens + 40°, setzt sie zuerst einen Antheil vom Aufgelösten ab, und trocknet dann zu einer weissen, undurchsichtigen Masse ein, die sich vom Glase ablöst und umbiegt. Von Wasser wird sie wieder aufgeweicht, der Pflanzenleim löst sich auf, und nur die fremde Substanz bleibt in Gestalt eines Schleims zurück. Ammoniak, selbst concentrirtes, zeigt wenig auflösende Wirkung auf den Pflanzenleim in seinem schon erwähnten zusammenklebenden Zustande; wird aber die Auflösung des Pflanzenleims in einer Säure in kaustisches Ammoniak getropft, so entsteht ein sogleich verschwindender Niederschlag. Eben so verhält sich Kalkwasser.

Die Verbindungen von Pflanzenleim mit anderen Basen sind alle in Wasser unauflöslich, und werden beim Vermischen von neutralem Pflanzenleim-Kali mit Erd- oder Metall-Salzen niedergeschlagen. Diese Niederschläge von gefärbten Basen haben die gewöhnlichen Farben von den Salzen der Base.

Von kohlensauren Alkalien wird er nicht unmittelbar aufgelöst; sie schlagen ihn aus seiner Auflösung in Säuren nieder, und um so vollständiger, je mehr vom Fällungsmittel zugesetzt wird, und je concentrirter die Auflösung ist. Wird die alkalische Flüssigkeit abgegossen, so löst sich der Niederschlag in reinem Wasser zu einer etwas unklaren Flüssigkeit auf, wird aber daraus wieder, wenigstens theilweise, bei Zusatz einer concentrirten Auflösung vom kohlensauren Salz niedergeschlagen. Der Niederschlag mit überschüssigem kohlensauren Alkali hat seine Klebrigkeit verloren.

Aus den gesättigten Auflösungen des Pflanzenleims, sowohl in Säuren als in Alkali, wird er mit weisser Farbe und in Menge von Quecksilberchlorid niedergeschlagen, und wird der Pflanzenleim in feuchtem Zustand mit einer Auflösung dieses Salzes übergossen, so wird er undurchsichtig, schrumpft zusammen, wird hart und fault nicht mehr. Er verbindet sich dabei chemisch mit einem Antheile vom Salze, gerade so wie es mit mehreren thierischen Stoffen der Fall zu sein pflegt. Eine Auflösung von Pflanzenleim in Essigsäure wird nicht von neutralem oder basischem essigsauren Bleioxyd, und auch nicht von schwefelsaurem Eisenoxyd gefällt, dagegen aber stark von Galläpfelinfusion.

Was die schleimige Substanz ist, welche den Pflanzenleim begleitet und seine Auflösungen unklar macht, ist noch nicht gehörig ausgemittelt. Es scheint diese Substanz zu sein, welche bewirkt, dass die Auflösung, welche man durch Kochen von B e c c a r i a's Gluten mit Alkohol erhält, milchig, und, wenn sie concentrirt war, dick und schleimig wird, so dass sie nach dem Erkalten nicht mehr filtrirt werden kann. Sie wird in weit geringerem Grade von Säuren aufgelöst, als der Pflanzenleim, dessen Auflösungen durch Einmengung derselben ein milchiges Ansehen bekommen; sie wird aber von kaustischem Kali aufgelöst, wiewohl auch diese Auflösung nicht leicht klar wird. Man erhält diese Substanz am besten dadurch, dass man den Pflanzenleim in Essigsäure einweicht, und nach völliger Durchtränkung mit kaltem Spiritus vermischt und filtrirt. Sie bleibt dann als ein fast durchsichtiger Schleim zurück, der zu einem durchsichtigen, farblosen Körper eintrocknet, welcher im Feuer wie gebranntes Horn riecht, und bei der Destillation Ammoniak gibt.

De Saussure, welcher nach mir diese Substanz studirt hat, gibt an, dass man sie erhalte, wenn der gemischte Gluten mit Alkohol ausgekocht, die Lösung kochendheiss filtrirt, mit einem gleichen Volum Wasser vermischt, und bis auf $1/16$ verdunstet werde, wobei sich der Gluten ausscheide, während die schleimige Substanz, welcher De Saussure den Namen *Mucin* gegeben hat, aufgelöst, und nach dem Verdunsten der Lösung zurück bleibe. 100 Theile Wasser lösen 4 Theile Mucin auf, und diese Lösung wird durch schwefelsaures Eisenoxyd und Galläpfelinfusion stark gefällt, nicht aber durch Quecksilberchlorid und durch neutrales oder basisches essigsaures Bleioxyd. In Alkohol schwillt der Leim auf und wird schleimig, beim Kochen löst er sich in geringer Menge darin auf, mit Hinterlassung von unklaren Klümpchen. Die Auflösung wird beim Erkalten, so wie auch beim Vermischen mit Wasser, milchig. Nach De Saussure hat das Mucin die Eigenschaft, auf Stärke eine katalytische Kraft auszuüben, und die Stärke in Gummi und Traubenzucker zu verwandeln; diese Wirkung ist jedoch nur schwach, so dass die Stärke grösstentheils unverändert bleibt. Diese Eigenschaft ist gleichwohl dem Gluten zugeschrieben worden, welcher sie vielleicht nur durch beigemischtes Mucin besitzt.

Ich erwähnte, dass bei Bereitung von Beccaria's Gluten eine Portion Pflanzenleim und Pflauzeneiweiss vom Wasser aufgenommen werde. Lässt man dieses Wasser *stehen, so* setzt sich die Stärke ab. Aus der filtrirten Auflösung scheidet sich beim Abdampfen Pflanzeneiweiss ab, und wird die bis zu einem gewissen Grade concentrirte Flüssigkeit von dem niedergefallenen Eiweiss abfiltrirt, zur dünnen Extractdicke abgedampft und mit Alkohol vermischt, so scheidet dieser Gummi aus, und löst Pflanzenleim und Zucker auf, die man auf die Art trennt, dass man die spirituose Flüssigkeit mit Wasser vermischt, und den Alkohol abdestillirt, wo dann der Pflanzenleim in einer Auflösung von Zucker schwimmt und weggenommen werden kann. Eine ganz ähnliche Verbindung von Pflanzenleim mit Gummi bleibt in der Flüssigkeit, aus welcher der Pflanzenleim, nach der Behandlung von Beccaria's Gluten mit Alkohol, abgeschieden wird, und Pflanzenleim und Gummi können daraus auf gleiche Weise von einander getrennt werden. Aus dieser Gummi enthaltenden

Auflösung wird der Pflanzenleim nicht von Cyaneisenkalium gefällt, wenn sie nicht zuvor mit einer freien Säure vermischt war; aber von Quecksilberchlorid und von Galläpfelinfusion wird er stark gefällt und von kohlensaurem Alkali stark getrübt.

b) Das Pflanzeneiweiss bleibt, nach Auskochung von Beccaria's Gluten mit Alkohol, zurück *). Es hat dann bedeutend an Volum abgenommen, hat alle Elasticität verloren und trocknet sehr leicht zu einer weissen oder weissgrauen, kantigen und harten Masse ein. Mit einer sehr schwachen Lauge von Kalihydrat übergossen, schwillt es zuerst auf und erweicht, und löst sich hierauf zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, mit Hinterlassung von Kleie und Spuren von anhängender Stärke, auf. Die Auflösung in Kalihydrat hat, wenn sie mit Pflanzeneiweiss gesättigt und frei von kohlensaurem Alkali war, allen Geschmack verloren, und gibt beim Abdampfen zuerst etwas geronnenes Eiweiss, und hinterlässt dann eine weisse, am Glase haftende Masse, die sich wieder, mit Hinterlassung des beim Abdampfen coagulirten Theiles, in Wasser auflöst. Wird eine Auflösung von Kalihydrat völlig mit Pflanzeneiweiss gesättigt, und dieselbe mit Metall- oder Erd-Salzen vermischt, so entstehen entsprechende, meist unauflösliche Verbindungen vom Pflanzeneiweiss mit der ausgetauschten Base, gerade so, wie es mit dem thierischen Eiweiss der Fall ist. Die Verbindung mit Eisenoxyd ist nach dem Trocknen dunkelroth, die mit Eisenoxydul weiss, an der Luft gelb werdend, die mit Kupferoxyd blaugrün, und die mit Quecksilber- und Bleioxyd schneeweiss. Ich habe schon oben das Verhalten seiner alkalischen Auflösung zu Säuren erwähnt. Das Pflanzeneiweiss aus Waizen, das einzige, womit ich Versuche gemacht

*) Ich muss hier etwas über die von Taddei mit Beccaria's Gluten angestellten Versuche anführen. Unbekannt mit dem, was Einhof vor ihm gethan hatte, behandelte er Beccaria's Gluten mit kochendem Alkohol, dampfte die Auflösung zur Trockne ab, und nahm das erhaltene gelbe Gemenge von Pflanzenleim, Gummi und der eigenen, oben erwähnten Materie für einen neuen Bestandtheil des Pflanzenreichs an, den er *Gliadin* (von γλια, Leim) nannte. Das im Alkohol Unaufgelöste hielt er für den Grundstoff der Hefe, und nannte es *Zymon* (von ζυμη, Hefe). Diese Namen und die damit verknüpften Ansichten sind von einigen chemischen Schriftstellern angenommen worden.

habe, hat mit dem thierischen Eiweiss darin Aehnlichkeit, dass es aus seiner alkalischen Auflösung nicht durch überschüssig zugesetzte Phosphorsäure oder Essigsäure gefällt wird, sondern dass sich der im ersten Augenblick zeigende Niederschlag durch einen grösseren Ueberschuss von zugesetzter Säure wieder auflöst, und diese Auflösung kann durch freiwilliges Abdampfen concentrirt werden, ohne dass das Pflanzeneiweiss coagulirt; aber durch Zusatz einer anderen Mineralsäure coagulirt es sogleich. Nach dem Gerinnen in der Wärme und nach dem Trocknen wird das Pflanzeneiweiss nicht mehr von Phosphorsäure oder Essigsäure aufgelöst; es schwillt in beiden auf, wird klar, durchscheinend und gelblich, und wird es dann mit Säure und Wasser gekocht, so wird es klarer, voluminöser und fast farblos, aber nur unbedeutend wenig löst sich in der Säure auf. Nach Versuchen von Vauquelin und von Bonastre bildet das Pflanzeneiweiss, gleich dem thierischen, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure eine blaue oder violette Auflösung.

Das Pflanzeneiweiss wird nicht von kohlensaurem Alkali, und nach dem Gerinnen selbst nicht von kaustischem Ammoniak aufgelöst. Wird eine gesättigte Auflösung von Pflanzeneiweiss in Kalihydrat mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, so schlägt sich ein Theil vom aufgelösten Eiweiss nieder, löst sich aber in mehr zugesetztem Wasser wieder auf. Aus seiner Auflösung in Säuren wird es am *besten* durch kohlensaures Ammoniak, wiewohl nicht vollständig, in weissen, nicht zusammenbackenden Flocken gefällt; kaustisches Ammoniak aber trübt diese Auflösungen nicht. Der Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak wird beim Auswaschen durchsichtig und schleimig, und eine Portion löst sich davon im Wasser auf. Die durchgelaufene Flüssigkeit coagulirt nicht beim Kochen, wird aber von Chlorwasserstoffsäure, von Quecksilberchlorid und von Galläpfelinfusion gefällt oder getrübt. Dass die Auflösung des Pflanzeneiweisses in Säuren von Cyaneisenkalium und von Galläpfelinfusion gefällt werde, habe ich schon, als zu den allgemeinen Eigenschaften des Pflanzeneiweisses gehörend, angeführt. Der Niederschlag mit Cyaneisenkalium ist weiss und flockig; der mit Galläpfelinfusion graugelb. Das Pflanzeneiweiss hat zum Quecksilberchlorid (Sublimat) gleiche Verwandtschaft

wie das thierische Eiweiss, und wird davon sowohl aus völlig gesättigten Auflösungen in Kalihydrat als aus seinen neutralen Verbindungen mit den Säuren gefällt; aber seine Fällung wird von überschüssiger Säure aus den Auflösungen in Essigsäure und Phosphorsäure, den einzigen, welche Säure im Ueberschuss enthalten können, verhindert. Wird Pflanzeneiweiss, welches noch nicht getrocknet, oder welches durch Benetzung mit Essigsäure und Abspühlen aufgequollen ist, mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid übergossen, so verbindet es sich damit, wird undurchsichtig und erhärtet, gerade wie thierisches Eiweiss.

Kirchhof, welcher die Ursache der Zuckerbildung aus Malz in der Bier-Würze zu ermitteln suchte, glaubte zu finden, dass der Pflanzenleim und das Eiweiss die Eigenschaft hätten, die Stärke in Zucker zu verwandeln, und stellte darüber mehrere Versuche an, woraus zu folgen schien, als wäre dies wirklich der Fall; da man aber nachher gefunden hat, dass das Mucin diese Eigenschaft in einem höheren Grade, als Beccaria's Gluten, besitzt, und da wir weiter unten noch eine andere Substanz im Malze kennen lernen werden, welche dieses Vermögen in einem unendlich höheren Grade besitzt, so wird es unsicher, ob und in welchem Grade diese Eigenschaft auch dem Pflanzenleim und dem Eiweiss zukommt.

Wird Mehl, welches ein inniges Gemenge von Pflanzenleim, Pflanzeneiweiss und Stärke in ganz unverändertem Zustand ist, in kleinen Antheilen in Wasser, welches im Kochen ist, eingerührt und gut damit vermischt, so lösen sich Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss mit der Stärke zu einer flüssigen, dicken, durchscheinenden Masse auf, welche, wenn sie sehr steif und concentrirt ist, unter dem Namen Mehlbrei, oder, wenn sie sehr dünn und verdünnt ist, unter dem Namen Mehlsuppe bekannt ist, und häufig ein Gericht der arbeitenden Klasse ausmacht. Eine so beschaffene Auflösung erhält man nicht von Gluten allein. Sie kann, nach De Saussure's Versuchen, zersetzt und der Pflanzenleim mit dem Pflanzeneiweiss ausgefällt werden, wenn sie mit etwas Schwefelsäure vermischt und erhitzt wird, so dass eine völlig dünne Flüssigkeit entsteht.

2. *Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss aus Roggen* lösen sich, nach Einhof's Versuchen, in dem Wasser auf, womit man einen in Leinen eingebundenen Roggenmehlteig so lange knetet, bis im Tuche zuletzt nur eine weiche, elastische Masse zurückbleibt, die sich auf keine Weise wie jene verhält. Aus dem Wasser setzt sich die Stärke ab, und die darüber stehende Flüssigkeit ist klar weingelb. Wird dieselbe, nach dem Filtriren, bis fast zum Kochen erhitzt, so coagulirt sie und setzt ab *a) Pflanzeneiweiss* in grossen, weissen Flekken, die eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dem frischen Käse aus Milch haben, die aber nach dem Trocknen fast schwarz werden. Wird die geronnene Flüssigkeit filtrirt und zur dünnen Extractdicke abgedampft, so erhält man daraus *b) den Pflanzenleim*, mit Hülfe von Alkohol, womit man so lange digerirt, als er noch auflöst. Die Flüssigkeit wird mit etwas Wasser vermischt und abdestillirt, wobei zuletzt eine schwache Auflösung von Zucker zurückbleibt, in welcher der Pflanzenleim in Gestalt grosser, brauner Flocken *schwimmt*. Das Flüssige wird abfiltrirt und der Pflanzenleim einige Mal mit heissem Wasser gewaschen, wobei er zu einer klebrigen, zähen und elastischen Masse zusammenhaftet, ähnlich dem Pflanzenleim aus Waizen, aber weniger elastisch. In kaltes Wasser gelegt, zerfällt er, wird aber das Wasser zum Kochen erhitzt, so geht er wieder in einen Klumpen zusammen, wird zäher und weniger gefärbt, während das Wasser *gelb* wird. Seine kochendheiss gesättigte Auflösung in Alkohol wird beim Erkalten unklar. Von Wasser wird die Auflösung milchig, welches wenigstens einen Theil vom Aufgelösten niederschlägt. Aether färbt sich von diesem Pflanzenleim gelb, indem er eine Portion von seinem färbenden Stoff auszieht, den Pflanzenleim aber unaufgelöst lässt. In seinem Verhalten zu Säuren und Alkalien gleicht er, so weit Versuche darüber angestellt sind, dem Pflanzenleim aus Waizen.

Die Auflöslichkeit des Pflanzenleims aus Roggen beruht auf der Verbindung mit einer Substanz, welche der Alkohol, beim Ausziehen des Pflanzenleims aus dem Rückstande vom eingekochten Wasser, unaufgelöst lässt, und die sich vollkommen wie Gummi verhält. Diese gemeinschaftliche Auflösung von Pflanzenleim und Gummi, aus welcher das Pflanzeneiweiss durch Erhitzen abgeschieden wurde, ist nicht sauer,

bekommt aber nach einiger Zeit die Eigenschaft, auf freie Säure zu reagiren. Von zugemischten Säuren trübt sie sich anfangs, klärt sich aber nachher wieder durch Zusatz von mehr Säure. Hiervon macht jedoch die Schwefelsäure eine Ausnahme, denn nach 12 Stunden hat sie einen Theil des aufgelösten Pflanzenleims in Flocken abgeschieden. Die Auflösung wird nicht von den Hydraten der Alkalien, von Baryt- oder Kalk-Wasser, und nicht von schwefelsaurem Eisen gefällt; dagegen aber stark von kohlensaurem Kali, und dieser Niederschlag ist nachher in reinem Wasser auflöslich. Auch von Galläpfelinfusion wird sie gefällt, und dadurch der Pflanzenleim vollkommen abgeschieden.

3. *Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss aus Gerste.* Nach Einhof's Versuchen ist der Pflanzenleim in reifer Gerste so innig mit der Stärke vereinigt, dass letztere, selbst durch Maceration in einer verdünnten Auflösung von Kalihydrat, nicht völlig davon befreit werden kann.

Einen Theil des Pflanzenleims mit Pflanzeneiweiss erhält man auf gleiche Weise, wie aus Roggenmehl durch Behandlung mit Wasser, in aufgelöster Gestalt. Das Pflanzeneiweiss wird beim Kochen und Abdampfen abgeschieden, und der Pflanzenleim bleibt, mit Gummi verbunden, in Auflösung, woraus er, wie bei dem aus Roggen, mittelst Alkohol abgeschieden wird, indem dieser den Zucker und Pflanzenleim auflöst und das Gummi zurücklässt. Der so erhaltene Pflanzenleim gleicht dem aus Roggen, ist aber weniger klebrig, und wird auch in geringerer Menge erhalten.

Aus unreifer Gerste dagegen kann der Pflanzenleim leichter abgeschieden werden, wenn man die Gerste in Wasser zerrührt, und die Flüssigkeit dann klar werden lässt, wobei sich Kleye und Stärke zu Boden setzen, und eine unklare, auch in der Ruhe nichts mehr absetzende Flüssigkeit darüber bleibt. Dieselbe wird vorsichtig von der Stärke abgegossen und darnach durch Papier filtrirt, auf welchem sie eine graugrüne Materie zurücklässt, welche Pflanzenleim ist, der sich mit Leichtigkeit in Alkohol auflöst, und daraus sowohl von Wasser als von Galläpfelinfusion gefällt wird. Er verhält sich im Uebrigen zu Alkalien und Säuren, welche denselben auflösen, wie Pflanzenleim. Aus der filtrirten Flüssigkeit schlägt sich durch Aufkochen Pflanzeneiweiss nieder, worauf

sie keine bemerkenswerthen Spuren weder von diesem, noch vom Pflanzenleim enthält. — In der gereiften Gerste hat demnach eine nähere Verbindung zwischen Pflanzenleim, Gummi und Stärke statt gefunden, als in der unreifen, aus welcher sich ersterer leichter abscheiden lässt.

4. *Pflanzenleim aus Mais* (Zea Mays), von Gorham, der ihn untersucht hat, *Zeïn* genannt. Man erhält ihn durch Behandlung von Maismehl mit Wasser, auf gleiche Weise, wie man aus Waizenmehl Beccaria's Gluten macht; es bleibt hierbei auf dem Tuche eine in Wasser unauflösliche Substanz. Man digerirt dieselbe mit Alkohol, vermischt die Auflösung mit etwas Wasser und destillirt den Alkohol ab. Man erhält dann, mechanisch mit dem übrigbleibenden Wasser gemengt, einen gelben, weichen und biegsamen Körper, welcher grosse Elasticität und Zähigkeit besitzt, und weder Geruch, noch Geschmack hat. Er wird, ausser von Alkohol, auch von Aether aufgelöst; aber Wasser, Säuren und Alkalien wirken wenig darauf. Nach Gorham soll er sich vom Pflanzenleim hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass er keinen Stickstoff enthalte, indem er bei der Destillation kein Ammoniak gebe, und in feuchtem Zustande lange, ohne zu faulen oder übel zu riechen, aufbewahrt werden könne. Bizio dagegen erklärt bestimmt, dass er bei der Destillation Ammoniak gebe. In fetten Oelen ist er unauflöslich, aber auflöslich in Terpenthinöl. Der Mais enthält ausserdem Pflanzeneiweiss, welches sich beim Erhitzen aus dem Wasser absetzt.

5. *Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss aus Hülsenfrüchten.* Einhof, welcher dieselben zuerst einer Untersuchung unterwarf, nannte diesen Pflanzenleim animalisch-vegetabilische Materie der Hülsenfrüchte, und war der Meinung, dass sie nicht eigentlich mit dem Pflanzenleim aus den Cerealien zusammengestellt werden könne. Man erhält ihn, z. B. aus Erbsen, auf folgende Weise: Die Erbsen werden in Wasser geweicht, bis sie aufgequollen und weich geworden sind, worauf man sie in einem Mörser zu einem gleichförmigen Teig zerstösst, welchen man mit Wasser anrührt und durch ein feines Sieb seiht. Aus der durchgelaufenen, von den Hülsen befreiten Flüssigkeit fällt zuerst reine Stärke nieder, und darauf eine Schicht von pflanzenleimhaltiger Stärke, während die Flüssigkeit, wie eine Milch, unklar bleibt. Dies

kommt von dem Pflanzenleim, welcher nicht niederfällt, und welcher, bei dem Versuch ihn abzufiltriren, die Poren des Papiers verstopft. Diese Flüssigkeit muss abgegossen, und mit wenigstens dem gleichen Volum Wasser verdünnt und in Ruhe gelassen werden; nach 24 Stunden hat sich ein mehlförmiges Pulver abgesetzt, das auf's Filtrum genommen werden kann. Die Flüssigkeit klärt sich auch beim Erwärmen bis zu +60°, dann hält der Niederschlag aber auch Pflanzeneiweiss. Der auf dem Filter gesammelte Pflanzenleim ist pulverförmig, weiss, ohne Geschmack und Geruch, und röthet das Lackmuspapier, wie lange man ihn auch waschen mag. Diese saure Reaction rührt von einer Portion mit dem Pflanzenleim chemisch verbundener saurer phosphorsaurer Kalkerde her. Er lässt sich zu einem klebrigen und zusammenhängenden Teig kneten. Der durch Gerinnen in der Wärme zugleich mit Pflanzeneiweiss abgeschiedene Pflanzenleim bildet grosse, käseähnliche Flocken. Beide bilden nach dem Trocknen eine hellbraune, durchsichtige Masse, welche dem Tischlerleim ähnlich und leicht zu pulvern ist. Der in der Ruhe abgesetzte wird leicht von Alkohol aufgelöst; die Auflösung in kochendheissem wird sowohl beim Erkalten, als bei Vermischen mit Wasser milchig. Aber in Aether, so wie in fetten und flüchtigen Oelen, ist er unauflöslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst ihn zu einer hellbraunen Flüssigkeit auf, woraus er wieder von Wasser in zusammenklebenden Flocken gefällt wird. Mässig starke Salpetersäure färbt ihn gelb, ohne ihn aufzulösen. Chlorwasser, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure lösen ihn auf. Die Alkalien schlagen ihn daraus wieder nieder. — Kaustische Alkalien lösen ihn sehr leicht, ohne Hülfe von Wärme, auf, aber die Auflösung wird nicht klar, und hinterlässt immer auf dem Filtrirpapier eine schleimige Materie. Er wird leicht, sowohl von gewöhnlichem als zweifach kohlensaurem Kali aufgelöst; selbst kohlensaures Ammoniak löst ihn, wiewohl in geringerer Menge, auf. Aus allen diesen Auflösungen wird er von Säuren niedergeschlagen. Von Kalkwasser wird er leicht aufgelöst; wird er dagegen mit einer Auflösung von kohlensaurer Kalkerde in Kohlensäurewasser übergossen, so erhärtet er und verliert einen grossen Theil seiner Auflöslichkeit in kohlensaurem Kali. Aus diesem Umstand erklärt Einhof

tuches vom Unaufgelösten getrennt werden kann. Hiervon bietet die Mandelmilch ein wohl bekanntes Beispiel dar. Diese Milch ist keine Auflösung, sondern, wie die Kuhmilch, eine Aufschlämmung von sehr feinen Kügelchen im Wasser, von so geringem Durchmesser, dass sie durch Seihtuch oder Papier gehen. Gleich wie die Kügelchen in der thierischen Milch aus Käse und einem fetten Oele, der Butter, bestehen, sind diese aus Pflanzeneiweiss und einem fetten vegetabilischen Oele zusammengesetzt. Aber die Pflanzenmilch unterscheidet sich in sofern von der thierischen Milch, dass sie beim Kochen gerinnt, wobei das Pflanzeneiweiss aus der Flüssigkeit zwar Oel mitreisst, welches aber beim Pressen des Geronnenen ausgedrückt wird, und wovon das noch Zurückbleibende mit Aether oder Alkohol, je nach der verschiedenen Beschaffenheit des Oeles, ausgezogen werden kann; so lässt sich z. B. aus dem Coagulum von Mandelmilch das Oel nur durch Aether, und aus dem Coagulum der Milch von Ricinuskörnern durch Alkohol ausziehen. Das zurückbleibende, ausgepresste und mit einer von jenen Flüssigkeiten vom Oel befreite Pflanzeneiweiss ist weiss, und wird beim Trocknen durchsichtig und spröde wie Tischlerleim.

Aus der durch Wärme coagulirten Pflanzenmilch erhält man durch Abdampfen und Fällen mit Alkohol noch mehr Pflanzeneiweiss; den Niederschlag wäscht man mit Wasser vom Gummi aus.

Die Pflanzenmilch setzt, wie die Kuhmilch, Rahm ab, welcher nichts anderes als eine Flüssigkeits-Schicht ist, die an diesen Kügelchen reicher ist, als die übrige. Lässt man sie eine Zeit lang stehen, so wird sie sauer und gerinnt dann gänzlich, wobei das leichtere Coagulum oben auf schwimmt. Sie wird von Säuren im Allgemeinen, so wie von Galläpfelinfusion coagulirt.

7. *Pflanzeneiweiss aus der Milch des Kuhbaums.* Der in Amerika in den Gebirgsgegenden von Quito wachsende sogenannte Kuhbaum liefert einen Milchsaft, welcher nach Boussingault und Mariano de Rivero im Aeusseren und Geschmack der Kuhmilch gleicht, und Michkügelchen enthält, die aus Wachs und einer Pflanzensubstanz bestehen, welche fast mehr Aehnlichkeit mit dem Faserstoff

des

des Blutes, als mit Eiweiss hat. Diese Substanz gerinnt nicht sogleich beim Kochen, weshalb diese Milch auch gekocht werden kann, und dabei, wie die Kuhmilch, auf der Oberfläche eine Haut bildet. Wird sie abgedampft, so fangen bei einer gewissen Concentration Oeltropfen an sich abzusetzen, was so zunimmt, dass zuletzt das geronnene Eiweiss als eine fadige, durchscheinende, braune, harte, nach gebratenem Fleisch riechende Masse in dem geschmolzenen Fett schwimmt. Am besten erhält man jedoch dieses Pflanzeneiweiss, wenn die etwas abgedampfte Milch durch Alkohol gerinnen gemacht, filtrirt und das Unaufgelöste zuerst mit Alkohol gewaschen, und nachher, durch Behandlung mit Aether, vom Wachse befreit wird. Man erhält dasselbe dann in weissen, biegsamen Klümpchen, die weder Geschmack noch Geruch haben, und beim Trocknen durchscheinend, gelbbraun und hart werden. In feuchtem Zustand wird es von Chlorwasserstoffsäure, aber nicht von Alkohol aufgelöst.

In dem milchähnlichen Safte von *Carica Papaya* fand Vauquelin eine ganz ähnliche Substanz.

8. *Pflanzeneiweiss aus frischen Stengeln und Blättern.* Wird eine frische und grüne Pflanze zerquetscht und ausgepresst, so fliesst eine unklare, grünliche, stark nach Gras riechende Flüssigkeit aus, die nicht leicht von selbst klar wird und unverändert durch's Filtrum geht. Dieselbe enthält wirkliche Milchkügelchen, aber mit grünem Fett, wovon die Milch die Farbe hat, statt dass sie sonst weiss ist. Diese Milchkügelchen können entweder durch Erwärmung bis +60° bis 70°, oder durch Zusatz von Alkohol, einer Säure, einem Alkali, einem Salze u. s. w. abgeschieden werden *). Nach der Gerinnung in der Wärme kann die Flüssigkeit filtrirt werden, wobei sie das grüne Coagulum auf dem Papiere zurücklässt. Es besitzt nun den ganzen Grasgeruch, wovon die Flüssigkeit kaum noch Spuren zeigt. Es mischt sich nun wieder leicht mit Wasser, kann aber immer wieder durch Filtriren abgeschieden werden. Es besteht aus Pflanzeneiweiss, verbunden mit einem grünen wachsartigen Fett,

*) Einhof fand, dass der ausgepresste Saft von grünem Erbsenstroh zuerst ein grünliches Satzmehl absetzte, welches Stärke war, und dass nachher aus der abgegossenen unklaren Flüssigkeit durch Gerinnen die hier in Rede stehende Substanz erhalten wurde.

welches sich mit Alkohol, oder besser mit Aether ausziehen lässt. Etwas bleibt immer zurück und ertheilt dem erhaltenen Pflanzeneiweiss eine schwach grünliche Farbe. Nach dem Trocknen ist letzteres schwarz; es hat im Uebrigen alle schon oben erwähnten Eigenschaften des Pflanzeneiweises, enthält aber losgeriebene Theile vom Holze der Pflanze, welche bei Behandlung des Eiweisses mit kaustischem Kali unaufgelöst bleiben.

Macht man die ausgepresste grüne Milch mit Säuren gerinnen, so wird ihre grüne Farbe zerstört und wird grau.

Die ausgepresste grüne Pflanze, mit Wasser und Spiritus extrahirt, enthält geronnenes Pflanzeneiweiss, welches man durch Behandlung mit einer verdünnten Kaliauflösung, aus welcher das Eiweiss durch Säuren gefällt werden kann, erhält.

Der Saft von farblosen, zerriebenen und ausgepressten Wurzeln; z. B. Kartoffeln, Runkelrüben, Rüben, gelben Rüben u. s. w., setzt beim Erhitzen ein ziemlich starkes Coagulum eines käseähnlichen Pflanzeneiweisses ab, in seinem Verhalten ähnlich dem aus Waizen und emulsionbildenden Samen.

Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss haben keine andere Anwendung, als dass sie in Verbindung mit anderen Pflanzenstoffen zur Nahrung dienen. Sie bewirken, dass das Brod und im Allgemeinen alle aus dem Getreide bereiteten Speisen für Menschen und Thiere volkommen nährend sind, weil sie jenes stickstoffhaltige Material enthalten, während dagegen z. B. Kartoffeln, welche sehr wenig Pflanzeneiweiss und keinen Pflanzenleim enthalten, nicht hinreichend nährend sind, ausser in Verbindung mit einer gewissen Portion animalischer Nahrung. Das Pflanzeneiweiss in den grünen Pflanzen macht dieselben natürlicherweise für pflanzenfressende Thiere mehr nährend; ob aber diese aus dem Pflanzeneiweiss alles Material für die stickstoffhaltigen Bestandtheile ihres Körpers hernehmen, ist nicht ausgemacht. Die Versuche, pflanzenfressende, junge und im Wachsthum begriffene Thiere nur mit Stärke und Zucker oder mit stickstofffreien Stoffen zu nähren, würden gewiss Resultate von sehr grossem Interesse geben.

Diastas.

Diese merkwürdige Substanz kommt in der gekeimten Gerste oder in dem Malz vor, worin sie wahrscheinlich während des Keimungsprozesses gebildet wird. Ob davon in der noch nicht gekeimten Gerste schon etwas enthalten sei, ist nicht untersucht worden. Sie ist von Payen und Persoz entdeckt und ihr Name von dem griechischen Worte διαστασις hergeleitet worden, in Bezug auf ihr vermuthetes Vermögen, die unlösliche Hülle der Stärkekörner zu sprengen und die darin eingeschlossene Flüssigkeit ausfliessen zu lassen. Sie wird auf folgende Weise erhalten: Frisches Malz wird in einem Mörser zerstossen, mit ohngefähr dem gleichen Gewicht Wassers befeuchtet, und nach völliger Durchtränkung die Flüssigkeit ausgepresst. Diese ist unklar und enthält Pflanzeneiweiss aufgelöst, welches durch Zusatz von etwas Alkohol coagulirt wird, worauf sich die Flüssigkeit leicht filtriren lässt. Die klare Lösung wird nun so lange mit Alkohol vermischt, als sich noch etwas ausscheidet. Der Niederschlag ist nun unreines Diastas. Es wird mit Alkohol gewaschen, darauf in Wasser gelöst, und wieder mit Alkohol gefällt; dies wird dreimal wiederholt, wobei sich jedesmal noch etwas Eiweis ausscheidet. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wird es auf eine Glasscheibe ausgebreitet und in einem 40° bis 50° warmen Luftzug, oder sonst so rasch wie möglich bei mässiger Wärme getrocknet, zu Pulver zerrieben und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. — Die Bereitungsmethode zeigt, dass es ein Gemenge mehrerer Stoffe sein könne; wenn nämlich die Gerste ausser Diastas noch andere in Wasser lösliche und in Alkohol unlösliche Substanzen enthält, so müssen diese im Diastas enthalten sein. Seine Eigenschaften sind folgende: es ist fest, weiss, löslich in Wasser und in Spiritus von 0,93 spec. Gewicht, aber unlöslich in Alkohol; seine wässerige Lösung ist gegen Reagentien vollkommen neutral, wird nicht von Bleiessig gefällt, verändert sich aber leicht in der Luft und wird sauer. Die Auflösung dagegen in Branntwein kann unverändert aufbewahrt werden. Seine Zusammensetzung ist noch nicht bestimmt; es wird aber angegeben, dass es um so weniger Stickstoff enthalte, je reiner es sei,

so dass es also unentschieden ist, ob es zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der gekeimten Gerste gehört oder nicht. Seine Haupteigenschaft besteht darin, dass es, im Wasser aufgelöst, bei einer Temperatur zwischen + 65° und + 70° auf die Stärke dieselbe Wirkung ausübt, wie die Mineralsäuren bei + 85° bis 96°, dass heisst, dass es die Zersprengung der Stärkehüllen und die Verwandlung der inneren Stärkesubstanz zuerst in Dextrin, und darauf, bei fortwirkender Wärme, in Stärkezucker veranlasst. Es besitzt diese Kraft in einem solchen Grade, dass eine Lösung, die 1 Th. Diastas enthält, 2000 Th. Stärke in Dextrin, und mit Sicherheit 1000 Th. in Zucker verwandelt. Aber bei einer Temperatur über + 70° verliert es diese Eigenschaft und wird nun ganz ohne Wirkung auf die Stärke. — Das Diastas findet sich in den keimenden Samen der Getreidearten und in den Augen der Kartoffeln, es ist aber weder in den Wurzeln noch in den ausgewachsenen Keimen enthalten, gleichsam als hätte es die Natur dahin gelegt, wo die unlösliche Natur der Stärke einer Veränderung bedarf, um im aufgelösten Zustand in den aufwachsenden Schössling der Pflanze überzugehen. Inzwischen herrscht noch einige Unsicherheit in Rücksicht auf diese Wirkung des Diastas innerhalb des lebenden Organismus, welche darin besteht, dass es wenigstens ausserhalb desselben eine bestimmte höhere Temperatur bedarf, um seine katalytische Kraft in Wirkung zu setzen.

P e c t i n.

Die Säfte verschiedener Pflanzen, besonders der Früchte und saftigen Wurzeln, z. B. Kirschen, Pflaumen, Aepfel, Rüben und Möhren, haben die Eigenschaft, dass sie, wenn sie nach einigem Einkochen mit Zucker versetzt werden, nach einer Weile zu einer Gallert erstarren. Diese gelatinirende Substanz, obgleich sie schon lange Zeit in der Kochkunst gebraucht worden ist, hatte bei den Chemikern keine Aufmerksamkeit erregt, bis ganz kürzlich Braconnot sie einer Untersuchung unterwarf. Er hat ihr den Namen *Pectin*, vom griechischen Worte πηχτις, *Coagulum*, gegeben. Anfänglich fand er eine electronegative Varietät davon, welche er Pectinsäure nannte; hierauf aber entdeckte er, dass diese Substanz

ursprünglich indifferent sei, und erst durch den Einfluss starker Salzbasen in den electronegativen Zustand übergehe.

Das Pectin ist, nebst Zucker, Pflanzensäuren und Pflanzenleim, in dem Saft fleischiger Früchte aufgelöst enthalten. Wird der ausgepresste Saft filtrirt und mit Alkohol vermischt, so fällt das Pectin nieder, entweder sogleich, oder es gelatinirt der Saft, wenn der Alkoholzusatz zu geringe war, nach einem oder zwei Tagen; man bringt es auf das Filtrum, wäscht es mit verdünntem Alkohol aus und trocknet es. Es ist nur halb durchscheinend und sieht wie Hausenblase aus. Es hat keinen oder nur faden Geschmack. Es röthet nicht Lackmuspapier, und leimt nicht wie arabisches Gummi. Bei der trocknen Destillation gibt es die gewöhnlichen ammoniakfreien Producte, und hinterlässt eine Kohle, welche beim Verbrennen eine Asche gibt, die aus einem Gemenge von kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk und etwas Eisenoxyd besteht. Die Kalkerde scheint einer Portion pectinsaurer Kalkerde angehört zu haben, welche nach Braconnot nicht selten neben dem Pectin vorkommt. In Wasser quillt es auf. Mit 100 Theilen Wassers gibt es einen Kleister, mit noch mehr Wasser eine gelatinöse Flüssigkeit. In kochendem Wasser quillt es nicht so gut auf, wie in kaltem. Enthält das Wasser ein wenig Alkohol, so löst es im Kochen ein wenig Pectin auf, welches beim Erkalten niederfällt. In mehreren dieser Eigenschaften gleicht es dem Pflanzenschleim; mit Salpetersäure gibt es Schleimsäure, Oxalsäure und Spuren von Welter's Bitter. Seine gelatinirende Auflösung in Wasser wird von Säuren nicht coagulirt. Wird sie aber mit Salzsäure erhitzt, so wird das Gemische roth, und es bildet sich eine in Ammoniak unlösliche rothfleckige Substanz. Wird Pectin mit kaustischem Kali, Natron, Baryt oder Kalk versetzt, so entsteht ein pectinsaures Salz. Von Ammoniak wird es nicht verändert. Kohlensaures Kali erzeugt damit Pectinsäure, kohlensaures Natron aber nicht. Einkochen mit reiner Talkerde zur Trockne scheint ebenfalls Pectinsäure hervorzubringen. Die wässerige Lösung des Pectins wird von den Baryt-, Strontion- und Beryllerdesalzen, sowie von den Salzen von Quecksilberoxydul, Blei-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxyd gefällt oder coagulirt. Sie wird nicht coagulirt von den Kalk- und Thonerdesalzen, von den Chlo-

riden von Platin und Quecksilber, von salpetersaurem Silberoxyd, von den Salzen von Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, von Brechweinstein, von kieselsaurem oder chromsaurem Kali, und nicht von Gerbsäure.

Pectinsäure (Gallertsäure), oder die electronegative Art-Abänderung, kann mit Alkalien aus fast allen Pflanzentheilen ausgezogen werden, als Wurzeln, Hölzern, Rinden, Stengeln, Blättern und Früchten, worin theils Pectin, welches durch das Alkali in Pectinsäure verwandelt wird, theils eine von der Natur gebildete Portion pectinsaurer Salze, deren Base ein Alkali oder Kalkerde ist, enthalten ist. Die leichteste und wohlfeilste Bereitungsart ist folgende: Man zerreibt gelbe Rüben oder Rüben zu einem Brei, welchen man durch Auspressen gut vom Safte befreit, worauf man ihn noch mehrere Male entweder mit destillirtem oder mit Regenwasser abspühlt und auspresst. (Die Erdsalze im gewöhnlichen Quellwasser machen die Pectinsäure unauflöslich.) Hieraut rührt man 50 Theile ausgepresste Masse mit 300 Theilen Regenwasser an, und mischt, nach und nach in kleinen Antheilen, eine Auflösung von 1 Th. kaustischem Kali unter beständigem Umrühren zu. Das Gemische wird hierauf erhitzt, ohngefähr 1/4 Stunde lang gekocht, und dann kochendheiss durch Leinen geseiht. Eine Probe, dass das Gemische hinlänglich gekocht hat, ist, dass wenn man etwas davon abfiltrirt und ein wenig von einer Säure zusetzt, es zu einer Gallert gerinnt. Die geseihte Flüssigkeit enthält nun, ausser anderen aus den Wurzeln ausgezogenen Stoffen, pectinsaures Kali aufgelöst. Durch eine stärkere Säure kann die Pectinsäure ausgefällt werden, ist aber dann schwieriger auszuwaschen, weshalb man sie mit einer Auflösung von Chlorcalcium ausfällt; hierdurch wird pectinsaure Kalkerde in Gestalt eines gallertartigen, in Wasser gänzlich unauflöslichen Coagulums abgeschieden, das man auf einem leinenen Seihtuch gut mit Wasser auswäscht. Diese pectinsaure Kalkerde wird hierauf mit Wasser gekocht, zu dem man etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt hat, welche die Kalkerde auszieht, mit Zurücklassung der Pectinsäure, die man nun mit kaltem Wasser auswäscht. Sie bleibt in Gestalt einer farblosen, schwach säuerlichen Gallert zurück, (die aus gefärbten Pflanzentheilen bisweilen hartnäckig etwas von der Farbe zurückbehält). Sie röthet das Lackmus-

papier, ohne dass dies von einem Hinterhalte von Chlorwasserstoffsäure verursacht wäre. Von kaltem Wasser wird sie nur sehr unbedeutend aufgelöst, kochendes nimmt davon mehr auf. Die filtrirte Auflösung ist farblos, gesteht nicht beim Erkalten und röthet das Lackmuspapier kaum bemerklich; sie wird aber von Alkohol, Kalkwasser, Barytwasser, Säuren und Salzen, sowohl mit alkalischer als metallischer Basis, zu einer durchsichtigen, farblosen Gallert coagulirt. Sogar Zucker, den man darin auflöst, verwandelt sie nach einer Weile in eine Gelée, und auf diesem Umstande beruht die Bildung von Gelée aus dem Safte von Aepfeln, Kirschen, Stachelbeeren, Johannisbeeren und anderen, indem er, mit Zucker versetzt, nach einigen Tagen gestehet. Wird die feuchte aufgequollene Pectinsäure auf einem Glasgefässe eingetrocknet, so erhält man eine farblose, durchsichtige, gesprungene Masse, die sich leicht vom Glase ablöst, in kaltem Wasser wenig aufschwillt, von kochendem aber aufgelöst wird, und eine Flüssigkeit mit den eben genannten Eigenschaften bildet. In der trocknen Destillation wird die Pectinsäure, ohne sich aufzublähen, zersetzt, gibt viel brenzliches Oel, kein Ammoniak, keine Chlorwasserstoffsäure, und hinterlässt sehr viel Kohle. Salpetersäure zersetzt sie in Oxalsäure und Schleimsäure, welche letztere, nach der Krystallisation der Oxalsäure und Abrauchung der Salpetersäure, als ein weises Pulver zurückbleibt.

Die Salze der Pectinsäure behalten ihre Eigenschaft, Gallert zu bilden, bei, aber nur die mit alkalischer Basis sind in Wasser löslich, wiewohl nur in reinem, salzsäurefreien Wasser, aus welchem sie durch Auflösung anderer Salze darin gelatiniren, wenn sie auch nicht von diesen Salzen zersetzt werden. Sie besitzen in diesem Zustande durchaus keinen Geschmack, und sind nur durch ihre Schlüpfrigkeit auf der Zunge bemerkbar. Die Salze der Pectinsäure mit Erden oder Metalloxyden zur Basis werden durch doppelte Zersetzung erhalten und in gallertartigen Klumpen niedergeschlagen, die bei gefärbten Basen diese Farbe beibehalten, und die Verwandtschaft der Pectinsäure zu den Oxyden von Kupfer und Blei ist so ausgezeichnet, dass Braconnot dieselbe für ein vortreffliches Gegengift gegen diese und ihre Salze hält. Dagegen betrachtet er sie oder ihre Salze bei

Vergiftungen mit Quecksilber-, Silber- oder Antimonoxyd-Salzen als nicht wirksam, weil der Niederschlag, welchen diese damit in pectinsaurem Kali bilden, zum Theil wieder in einem Ueberschuss des Kalisalzes aufgelöst wird. — Die Pectinsäure treibt bei gelinder Erwärmung die Kohlensäure aus.

Pectinsaures Kali erhält man in aufgelöster Form, wenn eine schwache Auflösung von kohlensaurem oder lieber kaustischem Kali in der Wärme mit Pectinsäure neutralisirt wird. In trockner Form erhält man es entweder durch Abdampfen, oder, sicherer frei von überschüssiger Basis, wenn es mit Alkohol gefällt, mit Branntwein gewaschen und hierauf getrocknet wird. Man erhält es dann als eine durchsichtige gesprungene Masse, ähnlich arabischem Gummi, die sich leicht vom Glase ablöst. In diesem Zustand ist es geschmacklos; in warmem Wasser löst es sich wieder auf. Bei gelindem Erhitzen auf einer Eisenplatte wird die Pectinsäure zerstört, das Salz wird braun, in Wasser leicht auflöslich, und hat die Eigenschaft verloren, mit Säuren zu gelatiniren, die daraus eine braune, dem Dammerdeextract ähnliche Materie fällen. Bei stärkerer Hitze bläht es sich auf, treibt Verästelungen mit einer wurmförmigen Bewegung aus, und wird zuletzt in mit Kohle gemengtes kohlensaures Kali verwandelt. Das trockne Salz hinterlässt einen Rückstand, der 15 Proc. reinem Kali entspricht. Wird eine Auflösung dieses Salzes in Wasser mit kohlensaurem Kali vermischt, so wird es dadurch ausgefällt, und überhaupt, wie schon gesagt, von allen auflöslichen Salzen. Dieses Salz hat eine bedeutende Anwendbarkeit, sowohl in der Pharmacie als in der Conditorei, zur Bereitung schmackhafter, kühlender, aromatischer oder spirituöser Geléen. Man löst eine gewisse Portion davon in Wasser auf, versetzt dieses Wasser dann mit Zucker und solchen Substanzen, die ihm einen Geschmack ertheilen sollen, wie Spiritus, Wein, Orangeblüthenwasser, Vanille u. s. w., worauf so viel Salzsäure zugemischt wird, als gerade erforderlich ist, um den geringen Kaligehalt im Salze zu sättigen.

Pectinsaures Natron ist nicht besonders untersucht worden. *Pectinsaures Ammoniak* erhält man durch Auflösung von Pectinsäure in mit Ammoniak vermischtem Wasser.

Ein Ueberschuss von Ammoniak fällt nicht die neutrale Verbindung aus, die man mit Alkohol abscheiden kann. Wird die Flüssigkeit abgedampft, so verfliegt ein Theil der Base, und man erhält einen farblosen gesprungenen Rückstand von saurem pectinsaurem Ammoniak, welches Lackmuspapier röthet und in kaltem Wasser wieder zur Gallert anschwillt. Es kann mit demselben Vortheil, wie das Kalisalz, zur Bereitung von Geléen angewendet werden.

Pectinsaure Barylerde und *Kalkerde* werden in Gestalt von unlöslichen, gallertartigen Massen niedergeschlagen, die nach dem Trocknen gummiähnlich werden. *Pectinsaures Kupferoxyd* wird durch doppelte Zersetzung erhalten und bildet grüne, gelatinöse Klumpen, welche in kaltem und kochendem Wasser absolut unauflöslich sind. Essig zieht daraus nicht den Kupfergehalt aus, wohl aber verdünnte Salpetersäure. Kaustisches Kali zieht einen Theil der Pectinsäure aus, und hinterlässt ein basisches pectinsaures Salz, das nicht weiter aufgelöst wird. *Pectinsaures Morphin.* Man erhält es durch Digestion von noch feuchter Pectinsäure mit Morphin und Wasser. Säure und Base lösen sich dann auf, und bei Zumischung von Alkohol schlägt sich die Verbindung gallertförmig nieder.

Pollenin.

Der Samenstaub der Pflanzenblüthen enthält eine eigenthümliche vegetabilisch-animalische Substanz, welche weder Pflanzeneiweiss noch Pflanzenleim ist, welche aber unter ihren Bestandtheilen Stickstoff hat, und also bei der Destillation Ammoniak gibt. Der Hauptcharacter dieser Substanz ist ihre Unauflöslichkeit in den meisten Auflösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, kaustischem und kohlensaurem Alkali, so wie ihre Eigenschaft, mit grosser Lebhaftigkeit zu brennen. Es ist nämlich diese Substanz, welche die explosionsähnliche Flamme bewirkt, wenn das sogenannte Lycopodium (der Samenstaub von *Lycopodium clavatum*) einen brennenden Körper berührt. Fourcroy und Vauquelin lenkten zuerst die Aufmerksamkeit auf diesen Stoff bei einer Analyse des Samenstaubs der Datteln. Bucholz gab, bei einer Untersuchung des erwähnten Samenstaubs von Lycopodium mehrere seiner Eigen-

schaften an, und **John** bestimmte ihn als einen eigenen Pflanzenstoff, und nannte ihn **Pollenin**, von *Pollen* (Samenstaub).

Man erhält es am besten aus dem im Handel vorkommenden Lycopodium, indem man es mit Wasser, Alkohol, und zuletzt mit einer Auflösung von Kalihydrat extrahirt; hierbei wird nach einander Zucker, Extract und fettes Oel ausgezogen, und es bleiben zuletzt 89,5 Proc. Pollenin, mit Beibehaltung der gelben Farbe des Samenstaubes, seiner Pulverform und Brennbarkeit, übrig.

Lässt man es in feuchtem Zustand auf einer Stelle, wo es nicht trocknen kann, so fault es mit übelriechender Ammoniak-Entwickelung, und nimmt zuletzt den Geruch von faulem Käse an. Salpetersäure zersetzt dasselbe, wie den Pflanzenleim, in Aepfelsäure, Oxalsäure, bittere Materie und Talg. Nach **Fourcroy** ist das Pollenin von Datteln in geringer Menge in Chlorwasserstoffsäure mit grüngelber Farbe auflöslich, und daraus durch Alkali als gelbes Pulver fällbar. Beim Kochen mit concentrirtem kaustischem Kali wird es zerstört und entwickelt Ammoniak. In Aether und in Terpenthinöl ist es unauflöslich.

Bei Untersuchung des Pollens von *Typha latifolia* erhielt **Braconnot** ein von dem eben beschriebenen etwas abweichendes Pollenin. Durch Wasser, Alkohol, Aether, von allen in diesen Flüssigkeiten löslichen Substanzen befreit, besitzt dieses Pollenin folgende Eigenschaften: Bei der *trokkenen* Destillation gibt es viel weniger Ammoniak als das Pflanzeneiweiss; von concentrirten Säuren wird es ohne Zersetzung aufgelöst, von Essigsäure aber nur bei Siedhitze. Aus diesen Auflösungen wird es durch Wasser gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wird von Ammoniak und Kali aufgelöst, woraus diese Substanz wieder durch Säuren gefällt wird. Beim Kochen der alkalischen Auflösung wird das Pollenin verändert; denn von Säuren wird es nachher nicht mehr gefällt, wiewohl Alkohol und Gallusinfusion noch einen Niederschlag hervorbringen.

Macaire Prinsep hat das Pollen der Ceder untersucht. Es ist gelb, pulverig, geruch- und geschmacklos, und brennt nicht so lebhaft wie das Lycopodium-Pollen. Ausser dem Pollenin enthält es Harz, Gummi, Zucker und verschiedene Salze, wie z. B. äpfelsaures und schwefelsaures Kali, phos-

phorsauren Kalk, auch etwas Kieselerde. Macaire vergleicht das Pollenin mit der Stärke, und behauptet, dass es keinen Stickstoff enthalte. Er analysirte sowohl das Cedern- als das Lycopodium-Pollenin. Im ersteren fand er 40,0 Kohlenstoff, 11,7 Wasserstoff und 48,3 Sauerstoff; in dem vom Lycopodium: 50,2 Kohlenstoff, 8,6 Wasserstoff und 39,2 Sauerstoff. Es wäre auffallend, wenn das Pollenin von verschiedenen Pflanzen in seiner Zusammensetzung so verschieden wäre und die früheren Beobachtungen in Betreff des Stickstoff-Gehalts auf einem Irrthum beruhten. Inzwischen scheint dieses Räthsel durch die von Fritzsche angestellten microscopischen Untersuchungen seiner Lösung näher gekommen zu sein, indem daraus zu folgen scheint, dass das Pollenin eher als ein, aus mehreren, in gewöhnlichen Reagentien unlöslichen und nicht trennbaren Substanzen zusammengewebtes Organ betrachtet werden müsse, und also keinen eignen näheren Bestandtheil des Pflanzenreichs ausmache. Er fand, dass der Pollen auswendig mit zwei, bisweilen drei Häutchen umgeben ist. Das äusserste Häutchen färbt sich mit Jod braun, das innere nimmt davon keine Farbe an. Das äusserste widersteht der Einwirkung von Reagentien, so dass z. B. die concentrirte Schwefelsäure wenig darauf wirkt. Die innerhalb der Häutchen befindliche Masse besteht 1) aus einem Schleim, welcher sich in einem halbflüssigen Zustand zu befinden scheint, im Wasser aufschwellt und sich darin vertheilt, durch Säuren coagulirt wird, und sich mit Jod braun färbt; 2) aus einem ölartigen Körper, der als Tropfen durch die ganze Schleimmasse vertheilt ist; 3) aus kleinen Stärkekörnern, welche durch Jod blau gefärbt werden. Durch etwas verdünnte Schwefelsäure zerreissen die Häutchen. Das Kochen dagegen mit Wasser, Alkohol oder Aether verändert den Pollen nicht; die beiden letzteren aber ziehen aus den Tegumenten nur ein wenig Fett aus. Kocht man ihn mit verdünnter Kalilauge, so sieht es zwar aus, als wäre der Inhalt der Häutchen ausgezogen, wird aber das Ungelöste wieder getrocknet, so findet man, dass er aufgeschwollen gewesen ist, und dass die Häutchen noch das meiste von dem einschliessen, was sie vorher enthielten.

Fette Oele.

Die fetten Oele kommen im Pflanzenreich vorzüglich in den Samen vor, und sind dann in den Samenlappen enthalten, fehlen aber in der Substanz der Plumula und Radicula. In den Oliven ist das Oel in dem den Kern umgebenden Fleisch enthalten. Unter allen Pflanzenfamilien sind die *Cruciferen* die reichsten an ölhaltigen Samen; dann folgen die Familien der *Drupaceen*, *Amentaceen* und *Solaneen*. Die Samen der Gräser und die Hülsenfrüchte enthalten gewöhnlich nur Spuren von Oel. Eine einzige Wurzel, nämlich von *Cyperus esculentus*, enthält fettes Oel; aber die wachsähnlichen Oele finden sich auch in mehreren anderen Theilen von Pflanzen, z. B. im Safte, indem sie mit Pflanzeneiweiss grünes Satzmehl bilden, im Samenstaub, und oft bilden sie einen Ueberzug auf Blättern und Früchten.

Die fetten Oele werden gewöhnlich durch Auspressen der zerquetschten Samen erhalten, indem man diese in einen Sack von starkem Leinen bringt und zwischen Metallplatten mittelst eines Schraubenapparats presst. Ein grosser Theil der Samen gibt bei gewöhnlicher Temperatur Oel, und dieses ist das reinste und beste. Um aber die ganze Menge davon zu bekommen, muss das Auspressen bei einer höheren Temperatur geschcheh. Zu diesem Endzweck wird die Samenmasse, so stark sie es vertragen kann, versichtig erhitzt und zwischen den vorher erwärmten Platten ausgepresst. Durch dieses Verfahren erlangt das Oel eine grössere Flüssigkeit, es gerinnt dadurch das Eiweiss in emulsionbildenden Samen, welches sich dadurch besser vom Oele trennt, und es trocknet dadurch in schleimigen Samen der Schleim aus; es hat aber dagegen das Unvortheilhafte, nicht selten die Beschaffenheit des Oels zu verändern, theils dadurch, dass die Samen gelinde angebrannt werden, theils dadurch, dass das heisse Oel aus dem Samen Stoffe aufnimmt, welche nicht in das kalt ausgepresste übergehen, und wodurch das Oel viel eher ranzig wird und verdirbt. Das Gerinnen des Pflanzeneiweisses und das grössere Flüssigwerden des Oeles wird schon bei + 100° erreicht; man schreibt desshalb vor, die zerstossene Samenmasse im Dampfbade, und die Platten in kochendem

Wasser zu erhitzen, und dann, wenn die Masse durch und durch + 100° erlangt hat, sie schnell unter die Presse zu bringen und das Oel auszudrücken. — Bisweilen scheidet man fettes Oel auch durch Kochen in Wasser aus, wobei sich das Oel auf dem Wasser ansammelt.

Die Menge von Oel ist bei den verschiedenen Samen, und vielleicht auch bei derselben Art, je nach der Witterung und dem Klima, sehr ungleich. Die Wallnusskerne enthalten ihr halbes Gewicht Oel, die Samen von *Brassica oleracea* und *campestris* ⅓, und die Varietät von *Brassica campestris*, welche Reps heisst, ⅖; Mohnsamen 47/100, Hanfsamen ¼ und Leinsamen ⅕.

Die fetten Oele haben eigentlich keinen Geschmack, sondern sind nur, wie auf den Fingern, durch ihre Schlüpfrigkeit auf der Zunge bemerkbar. Die meisten haben den Geruch der Pflanze, wenigstens so lange sie frisch sind. Sie zeigen weder alkalische noch saure Reaction. Ihr specifisches Gewicht ist geringer, als das des Wassers, auf dem sie folglich schwimmen; es wechselt ab zwischen 0,913 und 0,936. Auf Papier getropft, durchdringen sie dasselbe, machen es durchscheinend oder machen darauf, wie man es nennt, Fettflecke. Auch ihre Consistenz ist sehr verschieden, wie man aus der des Wachses sieht, welches erst bei + 68° schmilzt, und der des Leinöls, welches sich noch bei — 20° flüssig erhält. Eine und dieselbe Samenart enthält gewöhnlich Oele von verschiedener Schmelzbarkeit, so dass sich durch Abkühlung des Oeles ein Theil zum Erstarren bringen lässt, während sich ein anderer Theil flüssig erhält. Chevreul, welcher diesen Umstand zuerst bemerkte, nahm an, dass die Oele aus zweien bestünden, nämlich einem schwerer schmelzbaren talgähnlichen, welches er *Stearin* (von στεαρ, Talg) nannte, und einem leichter schmelzbaren, bei gewöhnlicher Luft-Temperatur flüssigen, welches er *Elaïn* (von ελαιον, Oel) nannte, was er nachher in Oleïn umänderte. Es ist gewiss von Wichtigkeit, diese ungleich leichtschmelzbaren Arten von Fett, aus denen ein ausgepresstes Oel gemischt sein kann, zu unterscheiden; aber kein Umstand kann verbürgen, dass es nicht mehr als zwei Oele von ungleicher Schmelzbarkeit enthalten könne. Um wenigstens das am schwersten schmelzbare von einem leichtschmelzbaren

zu trennen, hat man mehrere Methoden. Entweder wird das Oel künstlich abgekühlt, so dass ein Theil davon gesteht und sich ausscheidet, den man auf Löschpapier nimmt und zwischen erneuertem Papier so lange auspresst, als es noch fett wird; der darauf zurückbleibende Theil ist Stearin. Aus dem Papier kann das Elain erhalten werden, wenn es mit Wasser gekocht wird, wobei das Oel auf der Oberfläche schwimmt und das durchnässte Papier im Wasser zu Boden sinkt. Oder man löst das Oel in kochendem Alkohol auf, woraus sich das Stearin beim Erkalten niederschlägt, und das Elain mit weniger Stearin im Alkohol bleibt; durch behutsames Abdampfen erhält man noch mehr Stearin, und hierauf das Elain, wenn man die Auflösung mit etwas Wasser vermischt und den Alkohol abdampft. Indessen enthalten beide kleine Einmengungen von einander. Das Elain erhält man auch durch Digestion eines Oels mit ungefähr halb soviel kaustischem Natron, als zu seiner Auflösung erforderlich ist; hierbei verwandelt sich zuerst das Stearin in Seife und hernach *eine* Portion Elain; das übrigbleibende ist reines Elain. Diese Trennungs-Methode glückt indessen nur mit frischen und kalt ausgepressten Oelen. Diese beiden Bestandtheile der fetten Oele sind in verschiedenen Oelen nicht von gleicher Beschaffenheit, und der Unterschied zwischen den Oelen besteht keineswegs in einer ungleich proportionirten Vermischung von Stearin und Elain; auch haben diese in *ihrem* getrennten Zustande nicht dieselben Schmelz- oder Erstarrungs-Punkte, sondern das, was in einem, bei gewöhnlicher Luft-Temperatur festen, fetten Oel Elain ist, könnte Stearin bei einem mehr leichtschmelzbaren Oele sein.

Die Oele können in verschlossenen Gefässen sehr lange, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden; aber beim Zutritt der Luft verändern sie sich nach und nach. Gewisse Oele werden dicker und trocknen zuletzt zu einer durchsichtigen, gelblichen und weichen Substanz ein, die gewöhnlich anfangs eine Haut auf der Oberfläche des Oels bildet, und dadurch um so länger das darunter befindliche Oel schützt. Diese nennt man trocknende Oele, und man benutzt diese Eigenschaft zur Bereitung von Firnissen und zum Oelmalen. Andere dagegen trocknen nicht, werden aber dick, weniger brennbar und nehmen einen widrigen Ge-

ruch an, was man Ranzigwerden nennt, und wobei sie die Eigenschaft bekommen, sauer zu reagiren und beim Schmekken ein kratzendes Gefühl im Halse zu erregen. Die Ursache hiervon ist eine im Oele gebildete oder entwickelte Säure, welche grossentheils weggenommen werden kann, wenn das Oel mit etwas Talkerdehydrat und Wasser ¼ Stunde, oder so lange gekocht wird, bis es die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, verloren hat. Diese beim Ranzigwerden entwickelte Säure ist bei den vegetabilischen Oelen wenig oder nicht untersucht, ich werde deshalb hier weiter nichts darüber sagen, und beim thierischen Fett darauf zurückkommen. Man schreibt sie gewöhnlich fremden, im Oele aufgelösten Materien zu.

Bei den Veränderungen, welche die Oele so erleiden, nehmen sie nach und nach das mehrfache ihres Volums Sauerstoff aus der Luft auf. De Saussure führt an, dass eine Schicht von Nussöl, welche er 8 Monate lang über Quecksilber in Sauerstoffgas liess, davon ihr dreifaches Volum aufgenommen hatte; aber nach Verlauf dieser Zeit begann eine schnellere Absorption, so dass sie innerhalb 10 Tagen ihr 60faches Volum aufnahm; dies nahm wieder ab und hörte nach drei Monaten auf, wo das Oel 145 Volume Sauerstoffgas absorbirt hatte. Diese stärkere Absorption fand zu Anfang August's statt, woran also eine höhere Temperatur der Luft Theil nahm, wobei kein Wasser gebildet wurde, sich aber 21,9 Volume Kohlensäuregas entwickelten, das Oel auf eine anomale Weise verändert wurde, sich in eine gelatinöse Masse umwandelte und auf Papier keine Fettflecke mehr gab. Das Wallnussöl gehört zu den trocknenden Oelen, und wir haben ein entsprechendes Beispiel in der erhöhten Temperatur, welche entsteht, wenn Wolle mit Leinöl, welches ebenfalls zu den trocknenden gehört, eingeschmiert und die Masse in Haufen zusammengelassen wird, wobei sie sich oft entzündet, und auf diese Art schon viele Tuchfabriken zerstört hat. Es ist wahrscheinlich, dass eine solche schnelle Sauerstoff-Absorption die Ursache dieser Temperatur-Erhöhung sei. Anfänglich bemerkte De Saussure bei seinen Versuchen nicht, dass aus dem Oel etwas anderes gasförmiges entwickelt werde, als Kohlensäuregas; bei deren Fortsetzung aber zeigte sich, dass auch Wasserstoffgas in Frei-

heit gesetzt wird. Später fand er, dass die Zeit, in welcher die stärkere Absorption des Oels eigentlich ihren Anfang nimmt, nicht von einer wärmeren Jahreszeit abhängig sei, weil sie eben sowohl eintrat, wenn die Temperatur des Oels + 10°, als wenn sie + 20° war. Die stärkere Absorption nimmt ihren Anfang 5 bis 7 Monate nachdem das Oel mit dem Gas in Berührung gewesen ist, und während der vorhergehenden Zeit absorbirt das Oel zuerst nichts, dann immer mehr, jedoch so wenig, dass es bis zur Maximumzeit höchstens ein gleiches Volum Sauerstoffgas aufgenommen haben kann, wodurch es alsdann die Veränderung erlitten hat, die seine fernere Vereinigung mit Sauerstoff bestimmt. Während der ungleich lang dauernden stärkeren Absorption saugen ungleiche Oele ungleiche Mengen von Sauerstoff ein. Mandelöl nahm innerhalb 2 Monaten täglich sein halbes Volum auf, Baumöl in einem Monat täglich ein Viertel seines Volums, Hanföl sein 3faches Volumen in einem Monat, und Nussöl sein 8faches Volumen in einer Woche. Dieser *höchste* Zustand von Wirksamkeit dauert ohngefähr eine Woche unverändert und nimmt allmälig ab. Die trocknenden Oele sind nach beendigter Absorption farblos, weniger leicht fliessend und im hohen Grade ranzig. Es ist in der That Schade, dass De Saussure das so veränderte Product nicht weiter chemisch untersucht hat. Die trocknenden Oele werden gallertartig und geben auf Papier keinen Fettflecken mehr.

Folgende Tabelle zeigt das Einzelne der Resultate:

Name des Oels.	Dessen Quantität. In Cubik-Centimetern.	In Grammen.	Dauer der Absorption.	Entwickelt hat sich während dieser Zeit Kohlensäuregas in C. C.	Wasserstoffgas in C. C.	Menge vom aufgezogenen Sauerstoffgas in C. C.
Feinstes Baumöl	3,725	3,43	4 Jahr.	81,7	23,2	380
Süss-Mandelöl .	3,725	3,41	4 „	96,0	20,4	427
Hanföl	3,725	3,47	4 „	90,7	26,4	620
Wallnussöl . . .	3,725	3,46	11 Monat.	77	unbestimmt.	578

Fette

Die fetten Oele sind in Wasser ganz unauflöslich. Wenn man sie damit schüttelt, so wird das Gemenge unklar, aber nachher schwimmt das Oel wieder oben auf und das Wasser bleibt darunter. Dies dient oft als Reinigungsmethode der Oele, indem dabei das Wasser Pflanzenstoffe aufnimmt, welche das Oel theils aufgelöst, theils aufgeschwemmt enthält. Man pflegt zu diesem Endzweck in einem Butterfasse das Oel so lange mit immer erneuertem Wasser zu schlagen, als dieses noch etwas daraus aufnimmt. Das Oel schliesst, nach dieser Behandlung, Wasser ein, welches durch gelindes Erwärmen in Berührung mit der Luft ausgetrieben werden muss. Die Oele werden wenig von Alkohol aufgelöst, indessen mehr von warmem als kaltem. Nur wenige, z. B. Ricinusöl, werden davon auch in der Kälte aufgelöst. Dagegen ist Aether ein gutes Auflösungsmittel für dieselben, und man bedient sich desselben bei Analysen ölhaltiger Pflanzenstoffe zur Ausziehung des Oeles, welches man durch Abdestillirung des Aethers wieder erhält.

Die fetten Oele sind nicht flüchtig. Werden sie erhitzt, so können sie eine ziemlich hohe Temperatur vertragen, ehe sie sich zu zersetzen anfangen, was mit Kochen geschieht, wobei es aber nicht das Oel ist, welches in Gas aufsteigt, sondern flüchtige Producte von seiner Zersetzung. Diese beginnt zwischen + 300° und 320°, und erfordert nachher eine immer höhere Temperatur. Die Producte davon sind anfangs Wasserdämpfe, hierauf ein flüchtiges, sich leicht entzündendes Oel, wodurch ein kochendes Oel leicht in Brand geräth, und dabei kommen auch Kohlenwasserstoffgas und Kohlensäuregas. Wenn unsere Oellampen vermittelst eines Dochtes brennen, so saugt der Docht Oel ein, welches in demselben kocht; das dabei sich bildende flüchtige, brenzliche Oel brennt und bildet die Flamme, an der auch die brennbaren Gase Theil haben. Das Oel schäumt sehr beim Kochen, wird dick und kocht gern über, wenn es nicht in einem, im Verhältniss zur Oelmenge, sehr grossen Gefäss behandelt wird. Die Producte seiner Zerstörung sind indessen nach der ungleichen Temperatur, wobei sie geschieht, sehr verschieden. Vermischt man Oel mit Sand oder lässt man frisch geglühte, kleine Ziegelsteinstücke Oel einsaugen und legt sie nun in einen Destillationsapparat, so entsteht kein

Schäumen, und man kann die Temperatur, so schnell man will, ungehindert erhöhen; es entsteht dann eine Menge brenzliches Oel (Ziegelsteinöl), wovon ich bei der Zerstörung der Pflanzenstoffe durch trockne Destillation noch weiter sprechen werde. Wird Oel in ein glühendes, Ziegelsteinstücke enthaltendes Gefäss getropft, so wird der grösste Theil in ölbildendes Gas und andere gasförmige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff verwandelt, wie ich bei derselben Gelegenheit beschreiben werde.

Die Erscheinungen bei der Destillation fetter Oele sind neuerlich von Dupuy, so wie von Bussy und Lecanu näher studirt worden. Der erstere setzte Baumöl in einem Destillationsapparat einer Temperatur aus, welche der, wobei das Oel in's Kochen kommt, nahe war, und unterhielt diese Temperatur so lange, als noch etwas überdestillirte. Es zeigte sich ein weisser Dampf, welcher sich im Retortenhalse zu einer Flüssigkeit condensirte und in die Vorlage herabfloss, wo sie erstarrte, und nach Verlauf von 5 Tagen war das Oel überdestillirt. 0,765 davon bestanden aus einem Fett, 0,235 aus einem flüssigen, brenzlichen Oel, und die Retorte enthielt 0,0367 Kohle. Hier war demnach eine Gewichtszunahme entstanden, die wahrscheinlich von aus der Luft aufgenommenem Sauerstoff herrührte. Das feste Fett war ein Gemenge von Oelsäure und Margarinsäure, oder derselben Art von Säuren, in welche die Oele beim Seifenbildungsprozess verwandelt werden, und enthielt zugleich einen eigenen flüchtigen Stoff, welcher die Nase und die Augen reizte. Ausser diesen beiden Säuren hatten sich noch zwei andere gebildet, welche bei Behandlung der Destillationsproducte mit Wasser, so lange als dieses noch sauer wurde, erhalten wurden. Wurde dieses Wasser destillirt, so war es von einer eigenen flüchtigen Säure sauer, die nicht weiter untersucht ist, als dass sie zu derselben Klasse von flüchtigen Säuren gehörte, welche gewöhnlich aus thierischem Fett entstehen, und die ich an ihrem Orte beschreiben werde. Am nächsten kam sie der Phocensäure. Der Rückstand in der Retorte enthielt eine durch Oelsäure verunreinigte Benzoësäure oder, wie man sie genannt hat, Fettsäure.

Bussy und Lecanu destillirten Mohnöl bei einer Temperatur, welche das Oel beständig in gelindem Kochen

erhielt. Sie beobachteten dabei, dass wenn ⅓ vom Fette übergegangen ist, das Destillationsproduct bei gewöhnlicher Temperatur feste Form hat und bei + 20° weich ist. Das so übergehende feste Fett enthält einen flüchtigen, übelriechenden Stoff, welcher Nase und Augen reizt, und welcher Versuche mit den Destillationsproducten von Fett so äusserst unangenehm macht. Die Hauptmasse davon besteht aus Margarinsäure, Oelsäure und Benzoësäure, und löst man sie in einer schwachen Lauge von kaustischem Kali auf, so bleibt ein gelbes Oel zurück, das bei der Destillation in ein flüchtigeres farbloses, und in ein wenig flüchtiges gefärbtes zerfällt. Keins davon ist sauer oder kann mit Salzbasen verbunden werden. — Nach dem festen Fette geht ein brenzliches Oel über, welches nichts von dem übelriechenden Stoff enthält, grünlich ist und sich durch Zutritt der Luft sehr schnell verändert, indem es braun und undurchsichtig wird. Es brennt mit klarer Flamme, wird wenig von Alkohol aufgelöst, wird nicht von kaustischem Alkali angegriffen, und kann ohne Rückstand überdestillirt werden. Es erhält sich bei 0° flüssig. Zuletzt, wenn sich nichts mehr von diesem Oele bildet, fängt die Retorte am Boden an zu glühen und erfüllt sich mit einem gelben Gas, welches sich im Retortenhalse zu einer gelben, durchsichtigen, dem Realgar nicht unähnlichen Materie condensirt. Dieses rothgelbe Fett besitzt weder Geschmack noch Geruch, schmilzt in kochendem Wasser, wird von kochendem Alkohol aufgelöst und schlägt sich daraus beim Erkalten wieder nieder. Es wird von kaltem Aether aufgelöst. Während des Destillationsprozesses bilden sich auch Gase. Diese sind zu Anfang am häufigsten, und bestehen aus Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure, welche letztere sich in einem abnehmenden Verhältniss bildet.

Die Oele vereinigen sich mit mehreren der einfachen Körper. Im Kochen lösen sie *Schwefel* auf. 4 Th. Leinöl lösen 1 Th. Schwefel auf, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und starkem Aufschäumen der Masse, die zuletzt rothbraun, dick, schwerflüssig und unangenehm riechend wird. 1 Th. Schwefel, im Kochen in 6 Th. Leinöl aufgelöst, bildet den in der Pharmacie sogenannten *Balsamum sulphuris simplex.* Wird der Schwefel bei einer sehr gelinden Hitze, ohne Kochen und bis nichts mehr vom Oele

aufgenommen wird, aufgelöst, so schiesst derselbe beim Erkalten wieder in Rhomben-Octaëdern an. Was bei der Auflösung des Schwefels in dem Oele eigentlich vorgehe, ist allerdings der Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen, ohne dass aber dadurch mit völliger Zuverlässigkeit etwas ausgemittelt worden ist. Nach **Radig** wird, wenn die Temperatur nicht + 150° übersteigt, nur eine Lösung des Schwefels in dem Oele erhalten; wenn aber die Hitze höher steigt als bis + 260°, so wird das Oel durch den Schwefel zersetzt, dabei entwickelt sich viel Schwefelwasserstoff, und das Oel schäumt stark auf. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Schwefel dabei den fortgehenden Wasserstoff ersetzt, gleichwie es oft der Fall mit Chlor ist, welches eine Portion Wasserstoff wegnimmt, und ihn durch einen andern Theil Chlor substituirt. Dabei wird jedoch nicht das Oel gänzlich zersetzt, sondern nur ein Theil desselben, so dass das übrige als Lösungsmittel für die neue Verbindung dient. Dieses beruht jedoch ganz und gar auf den verschiedenen relativen Quantitäten von Oel und Schwefel, die angewandt wurden. Aus 1 Th. Schwefel und 6 Th. Oel wird die flüssige Verbindung gebildet, welche den Namen *Schwefelbalsam* erhalten hat; aus 1 Th. Schwefel und 2 Th. Oel erhält man eine dunkel braunrothe elastische Masse, welche wenig an den Fingern haftet; aus 6 Th. Schwefel und 1 Th. Oel entsteht ein hartes und sprödes Product. Die verschiedenen Arten, sowohl vegetabilischen als animalischen Fetts, liefern dieselbe Schwefelverbindung, wiewohl mit einigen Verschiedenheiten in Betreff ihrer Consistenz und Farbe. Beim Ricinusöl beginnt die Entwickelung von Schwefelwasserstoff nicht eher, als bei + 330°, und die Verbindung aus 6 Th. desselben mit 1 Th. Schwefel hat keine grössere Consistenz als das Oel für sich hat. Von Talg und Schmalz wird die Verbindung schwarzbraun und salbenartig.

Wird der mit Leinöl bereitete Schwefelbalsam mit Alkohol behandelt, so kann nach **Harff** unverändertes Oel und Schwefel, welche noch keine neue chemische Verbindung gebildet haben, daraus aufgelöst und entfernt werden, so dass am Ende blos die chemische Verbindung, welche durch die Einwirkung des Schwefels entstanden ist, übrig bleibt. Diese hat eine intensivere Farbe und grössere Consistenz, lässt

sich nicht verseifen, ist aber in Aether und in Oelen auflöslich. Auch kann der Ueberschuss von Oel und Schwefel durch kaustisches Kali aus der neuen Verbindung aufgelöst und entfernt werden, wiewohl eine geringe Menge der letzteren in der neu gebildeten alkalischen Auflösung der Seife aufgelöst wird. Die neue Schwefelverbindung verändert sich sehr schnell in der Luft, und verwandelt sich dabei in eine elastische Masse, welche sich nicht mehr in Aether auflöst. Auch wenn sie in überschüssigem Oel aufgelöst ist, muss sie vor Luftzutritt wohl verwahrt werden, wenn sie sich nicht verändern soll. Das Veränderte bildet dabei ein erstarrtes Häutchen auf der Oberfläche des Schwefelbalsams. Harff fand, dass sie sogar an der Sonne gebleicht werden kann, wenn sie unter Wasser in einem offenen Gefässe dem unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt wird. Dies geschieht aber nicht bei bedeckten Gefässen. Worin diese Bleichung aber bestehe, scheint nicht untersucht zu sein.

Unterwirft man den Schwefelbalsam bei einer allmälig gesteigerten Temperatur der trocknen Destillation, so wird nach Radig das Oel zersetzt, indem sich die gewöhnlichen Destillations-Producte daraus erzeugen, wobei jedoch zugleich viel Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird, aber kein Schwefelkohlenstoff. In der Retorte bleibt nach dem Durchglühen ihrer Kugel eine schwarze, poröse, mattglänzende, kohlenähnliche Masse, die nach Radig's Analyse aus 44,66 Proc. Schwefel und 55,34 Proc. Kohlenstoff besteht, was nahe der Formel $C^3 S$ entspricht. Sie enthält indessen eine Substanz, welche Aether daraus auszieht, und welche nach Verdunstung des Aethers in kleinen, glänzenden, schwarzen Blättchen zurückbleibt. Die eben angeführten Umstände zeigen hinreichend, dass das Verhalten des Schwefels zu fetten Oelen noch weit von seiner Aufklärung entfernt ist, und ein interessanter Gegenstand für Untersuchungen werden kann. Auch *Phosphor* wird von fettem Oel aufgelöst. 1 Th. Phosphor bedarf 26 Th. kalten Oels, und von warmem wird er in etwas grösserer Menge aufgelöst, woraus der Ueberschuss sich beim Erkalten absetzt und zwar bisweilen krystallisirt. Die Auflösung riecht nach Phosphor und leuchtet im Dunkeln. Ein oder einige Tropfen flüchtigen Oels zugesetzt, machen diese beiden Eigenschaften verschwinden. Auch *Selen* löst

sich im Oel auf, und gibt eine Auflösung, die im Durchsehen klar, aber bei auffallendem Lichte unklar und röthlich ist. *Chlor* und *Jod* werden von den Oelen aufgelöst, was aber mit einer Zersetzung verbunden zu sein scheint; es bilden sich Chlorwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure, die nachher als Säuren auf das Oel wirken, wodurch es grössere Consistenz bekommt und zuletzt hart wie Wachs wird. Auch ihr Einfluss auf Oele kann, wenn er gehörig studirt wird, interessante Resultate geben, besonders in Betreff der Zusammensetzungsart der Oele.

Die *Säuren*, wenigstens die stärkeren, zerstören die Zusammensetzung der Oele und erzeugen damit mehrere andere Körper, in welche die Oele vornehmlich sowohl bei der Destillation, als bei der Behandlung mit Alkali verwandelt werden, nämlich die drei verschiedenen Säuren: Talgsäure, Margarinsäure und Oelsäure. Vermischt man Schwefelsäure mit einem fetten Oel, mit der Vorsicht, dass sich die Masse nicht erwärmt, so löst sich das Oel in der Schwefelsäure zu einer braunen, dickfliessenden Flüssigkeit auf, welche von Wasser zersetzt wird, indem es daraus das aufgelöste Oel in verändertem Zustand niederschlägt. Die saure Flüssigkeit enthält ausser Schwefelsäure eine Verbindung von Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure mit einer organischen Materie, welche Chevreul Acide sulfoadipique nannte. Spätere Untersuchungen von Frémy haben jedoch dargelegt, dass diese Säure eine chemische Verbindung der Schwefelsäure mit sogenanntem Oelzucker oder Glycerin ist, einem Körper, welcher bei der Verwandlung der Oele in Seife aus diesem abgeschieden wird, woraus folgt, dass der richtige Name dieser Säure *Glycerin-Schwefelsäure* ist. Die fetten Säuren, die durch die Einwirkung der Schwefelsäure abgeschieden werden, sind nicht völlig identisch mit denen, welche nach der Seifenbildung durch andere Säuren von den Basen abgeschieden werden. Wir werden auf diese weiter unten zurükkommen. — Wird die Verbindung von Schwefelsäure mit Oel erhitzt, so entwickelt sich schweflige Säure, die Masse verkohlt, und zuletzt bleibt Kohle, gemengt mit künstlichem Gerbstoff, zurück.

Mehrere fette Oele färben sich, wenn sie mit 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure vermischt werden, augenblicklich dunkel

grün oder dunkel braun, und setzen dann in der Ruhe allmälig eine gefärbte Substanz ab. Diese besteht aus einer chemischen Verbindung der Schwefelsäure mit einem auf diese Weise aus dem Oele sich abscheidenden Körper; das Oel ist hernach viel heller geworden und brennt mit einer viel reineren Flamme und ohne die Poren des Dochtes zu verstopfen. Jener Körper ist noch nicht untersucht worden, wiewohl es sehr leicht wäre, ihn von der Schwefelsäure zu trennen. Man hat dieses Verhalten zur Reinigung der als Leuchtmaterial dienenden Oele benutzt. Um den Niederschlag und die überflüssig zugesetzte Säure abzuscheiden, leitet man, nach Cogan, Wasserdampf in das Oel, bis die ganze Masse + 100° heiss geworden ist. Der Niederschlag setzt sich alsdann nebst einem sauren Wasser in der Ruhe ab, und das Oel klärt sich darüber. Wäre das abgegossene Oel nicht ganz klar, so müsste man es durch eine Lage von zerkleinerter Oelkuchen-Masse hindurch filtriren. Das im Oele enthaltene Wasser wird in einem Wasserbade abgedampft. Diese Reinigungsart von Oel durch Schwefelsäure ist zuerst von Thénard beschrieben worden.

Verdünnte Salpetersäure verändert die Oele ohngefähr auf gleiche Weise wie die Schwefelsäure, wird aber die concentrirte Säure mit dem Oel vermischt, so erhitzt sich das Gemische und bricht bisweilen in Flammen aus. Wird Oel mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so entsteht zuletzt auch Aepfelsäure, Oxalsäure und die gewöhnlichen Producte von der Einwirkung der Säure auf Pflanzenstoffe. Salpetrige Säure bringt in fetten Oelen eine ganz eigenthümliche Veränderung hervor, die weiter unten ausführlich abgehandelt werden soll. Mehrere Pflanzensäuren lösen sich in den Oelen auf, ohne sie aber sichtbar zu verändern. Arsenige Säure wird von fetten Oelen aufgelöst, die davon schwerer, dickflüssiger und von Farbe heller werden.

Mit den *Salzbasen* gehen die Oele Verbindungen ein, wobei sie zersetzt werden, und Talgsäure, Margarinsäure, Oelsäure und Oelzucker hervorbringen. — Das Product ihrer Vereinigung mit Kali und Natron wird Seife genannt. Ich werde, nach Abhandlung der fetten Oele, den *Seifenbildungs-Process* und die dabei entspringenden neuen Körper besonders beschreiben, und will hier mit der Beschreibung des

Verhaltens der Oele zu anderen Reagentien fortfahren. Kaustisches Ammoniak verwandelt die Oele sehr schwierig und langsam in Seife, es vereinigt sich aber mit denselben zu einer milchigen Flüssigkeit, welche Liniment genannt und in der Heilkunde angewendet wird. Aus dieser Verbindung wird das Oel von Wasser unverändert abgeschieden. Nach längerer Zeit wird es indessen wie von den fixen Alkalien verändert.

Die Oele verbinden sich mit mehreren *Salzen*. Wird ein fettes Oel mit kohlensaurem Kali oder Natron gekocht oder geschüttelt, so entsteht eine milchähnliche Flüssigkeit, welche sich nicht klärt, und aus welcher Säuren das Oel wieder abscheiden, indem sie sich mit dem Alkali verbinden und die Kohlensäure austreiben. Die butterartigen Oele und Wachs erzeugen diese Verbindung erst in der Temperatur, wobei sie flüssig sind. Kochsalz wird in geringer Menge von fetten Oelen aufgelöst. Auch basische Kupferoxydsalze, z. B. Grünspan, und selbst Kupferoxyd werden von den Oelen mit grüner Farbe aufgelöst, aber ohne dass davon das Oel in Seife verwandelt wird. Sie verbinden sich mit *Chlorphosphor*, *Chlorschwefel*, *Chlorarsenik*, *Schwefelkohlenstoff* u. s. w. Sie lösen ferner mehrere vegetabilische Salzbasen auf, wie *Morphin*, *Cinchonin*, *Chinin*, *Strychnin*, und *Delphinin*.

Zu *Gasen* verhalten sie sich wie die Flüssigkeiten im Allgemeinen. Die Gase werden in ihre Poren aufgenommen, und wieder von Wärme und anderen Gasen, oder unter der Luftpumpe ausgetrieben; aber wegen ihrer Consistenz nehmen sie dieselben nur schwierig auf, und lassen sie nur schwierig wieder fahren. Nach De Saussure nimmt Baumöl bei + 18° Temperatur 1 ½ Mal sein Volum sowohl von Stickstoffoxydulgas als von Kohlensäuregas auf. Von Stickstoffoxydulgas absorbiren sie viel, werden davon dicker und nehmen an specifischem Gewicht zu. Von ölbildendem Gase nimmt Baumöl das 1,22fache seines Volums auf. Arsenikwasserstoffgas nehmen sie in geringer Menge auf, verdicken sich dadurch und werden dunkler.

Die Oele durchdringen leicht die Körper, womit sie in Berührung kommen, und benetzen sie stark; sie erweichen sie aber nicht, wie Wasser. Wenn man mit Oel Leder und

dergleichen einschmiert, um es mittelst des Oels weich und geschmeidig zu erhalten, so muss man es, wenn es hart geworden ist, zuvor in Wasser aufweichen, und beim Trocknen dann mit dem Oele einschmieren; das Oel nimmt dann die vorher vom Wasser geöffneten Poren ein. Das Oel hat ein grosses Bestreben, sich in Thon einzuziehen, ohne dass dies auf einer chemischen Verbindung beruht; man pflegt daher Oelflecke auf Papier, auf den Kleidern oder selbst im Fussboden mit Pfeifenthon zu belegen, den man vorher mit Wasser oder Spiritus zu einem steifen Teig gemacht hat. Beim Trocknen saugt der Thon das Oel ein, so dass alle Spuren davon verschwinden; und mit blos trocknem Thon, den man oft erneuert, nimmt man Oelflecke von solchen Dingen weg, die nicht nass gemacht werden dürfen, wie z. B. Papier. Es versteht sich, dass der Oelfleck nicht alt sein darf, weil sich sonst das Oel mit der Zeit verändert hat, und dann nicht mehr vom Thon ausgezogen wird.

Die Zusammensetzung der Oele ist viel weniger variirend, als die vieler anderer, zu einem und demselben Genus gehörender Stoffe. Ihre atomistische Zusammensetzung hat nicht bestimmt werden können, da sie sich nicht ohne Zersetzung mit anderen Körpern vereinigen lassen, und also das Gewicht ihres Atoms nicht bestimmt werden konnte. Ueberdies ist es nicht möglich, sie jemals in absolut reinem Zustand zu bekommen. Gay-Lussac und Thénard, so wie De Saussure, sind es vorzüglich, welche bis jetzt fette Oele analysirt haben, und ich will hier folgende Zusammenstellung ihrer Resultate geben.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.	Stickstoff.	
Leinöl	76,01	11,35	12,64	—	Saussure.
Nussöl	79,77	10,57	9,12	0,54	—
Ricinusöl	74,18	11,03	14,79	—	—
Baumöl	77,21	13,36	9,43	—	G. L. u. Th.
Stearin von Baumöl .	82,17	11,23	6,30	0,30	Saussure.
Elain von Baumöl . .	76,03	11,54	12,07	0,35	—
Mandelöl	77,40	11,48	10,83	0,29	—
Pinoy-Talg	77,00	12,30	10,70	—	Babington.
Weisses Wachs . .	81,61	13,86	4,53	—	Saussure.
Desgleichen	81,79	12,67	5,54	—	G. L. u. Th.

	Kohlen-stoff.	Wasser-stoff.	Sauer-stoff.	Stick-stoff.	
Weisses Wachs . .	81,29	14,07	4,64	—	Oppermann.
Ostindisches Pflanzenwachs	70,97	12,07	16,97	—	—
Brasilianisches Pflanzenwachs . . .	72,26	12,70	16,04	—	—

Man findet aus dieser Uebersicht, dass die schwerschmelzbareren Fettarten den meisten Kohlenstoff und den wenigsten Sauerstoff enthalten, und De Saussure nimmt, auf seine Versuche gestützt, an, dass die Oele in Alkohol in dem Grade auflöslicher seien, als sie mehr Sauerstoff enthalten. Uebrigens werde ich weiter unten auf Betrachtungen hinsichtlich der Zusammensetzungsweise der Oele aus näheren Bestandtheilen zurückkommen.

Die Anzahl der fetten Oele im Pflanzenreich ist nicht zu berechnen; aber mehrere dieser Oele werden zu technischem und medicinischem Behuf bereitet und angewendet, weshalb ich die vorzüglichsten davon insbesondere abhandeln werde. Ich werde sie in 3 Abtheilungen bringen, nämlich in trocknende, nicht trocknende und in feste.

α) Trocknende Oele.

Leinöl wird aus dem Leinsamen (von *Linum usitatissimum*, gewonnen, welcher 22 Proc. seines Gewichts liefert. Das beste ist das durch kaltes Auspressen erhaltene. Es ist hellgelb; das in der Hitze ausgepresste ist braungelb und wird leicht ranzig. Es hat einen eigenen schwachen Geruch und Geschmack. Nach De Saussure ist sein spec. Gewicht 0,928 bis 0,932. Er fand es bei + 12° = 0,9395, bei + 25° = 0,93, bei + 50° = 0,9125 und bei + 94° = 0,8815. Bei —20° nimmt es eine blassere Farbe an, ohne Stearin abzusetzen oder zu erstarren, aber bei — 27°,5 verwandelt es sich in eine gelbe feste Masse. Nach Gusserow erstarrt es schon bei — 16°, wenn diese Temperatur einige Tage hindurch unterhalten wird. Es löst sich in 5 Th. kochenden und 40 Th. kalten Alkohols, sowie in 1,6 Th. Aethers auf. Unverdorben hat die Veränderungen, welche das Leinöl erleidet, wenn es lange aufbewahrt wird, und wobei es austrocknet, einer besonderen Untersuchung unterworfen. Wird

es im Keller in einem unvollkommen verschlossenen Fass aufbewahrt, so setzt sich daraus ein weisses, fettiges, weiches Sediment und ein bräunliches Pulver ab. Das fettige Sediment ist nur Stearin, das eine Substanz beigemischt enthält, welche in Aether nicht auflöslich ist, und sich wie Pflanzeneiweiss verhält. Die Lösung des Stearins in Aether gibt bei freiwilliger Verdunstung das Stearin im krystallisirten Zustand. Dieses Stearin ist in 100 Th. kalten und in 40 Th. kochenden wasserfreien Alkohols auflöslich. Es löst sich in 50 Th. kalten und 20 Th. kochenden Aethers auf. Es verseift sich mit bemerkenswerther Schwierigkeit. Ein Viertel des braunen Pulvers löst sich im Wasser auf; die Lösung enthält eine gummiähnliche Substanz, welche sowohl durch verdünnte Säuren als auch durch essigsaures Kupfer gefällt wird, sich aber weder in Alkohol noch Aether auflöst. Die übrigen drei Viertel sind in den meisten Lösungsmitteln unauflöslich; Kalihydrat zieht daraus ein wenig Harz aus. Um die Substanz zu studiren, in welche sich das Leinöl während dem Austrocknen verwandelt, vermischte Unverdorben das Oel mit einer hinreichenden Menge Kreide, um ein pulverförmiges Gemisch zu bekommen, und liess dieses an einem warmen Orte vier Wochen lang stehen; nach dieser Zeit war das Oel vollkommen darin ausgetrocknet. Dann zog er die kohlensaure Kalkerde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure daraus wieder aus, und behandelte hierauf den Rückstand mit Aether, welcher eine salbenartige Materie von theerartiger Consistenz auflöste. Das Gewicht dieser Materie, welche Unverdorben als veränderte Oelsäure erkannte, betrug 0,15 vom Gewicht des Oels. Die Oelsäure, welche man durch Säuren aus einer Leinölseife abgeschieden erhält, gibt nach diesem Chemiker in der That ein analoges Product von theerartiger Consistenz, wenn sie der Luft ausgesetzt wird. Der in Aether unlösliche Rückstand ist, nachdem er durch Chlorwasserstoffsäure von einem Rest von kohlensaurer Kalkerde befreit worden, nur trocknes Leinöl. Im vollkommen trocknen Zustand bildet er eine gelbliche zusammengeballte Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, sich durch diese Lösungsmittel, besonders durch den Aether, indessen aufbläht, nach dem Trocknen aber wieder erhärtet. Er ist unlöslich in fetten und flüchtigen Oelen. Beim Be-

handeln mit einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol verwandelt er sich in eine theerartige Substanz. Er wird zersetzt und aufgelöst von einer Lösung eines Theils Kalihydrat in 6 Th. Wasser. Die Lösung enthält ölsaures Kali nebst einer Verbindung einer im Wasser unlöslichen theerartigen Substanz mit Kali.

Das Leinöl ist eines der am meisten angewendeten Oele, und wird vorzüglich zu Firnissen und zum Oelmalen benutzt. Einen solchen Firniss erhält man, wenn Leinöl in einem glasirten Topf 3 bis 6 Stunden lang über Feuer bei einer Temperatur gehalten wird, wobei es nur ganz gelinde kocht. Auf jedes Quart Oel mischt man 1 bis 2 Loth feingeriebene Bleiglätte und ½ Loth Zinkvitriol zu. Je gelinder und länger anhaltend die Hitze ist, um so besser trocknet und weniger dunkel wird der Firniss. — Durch diese Operation durchläuft das Oel in einer kurzen Zeit die Veränderungen, welche während seines Eintrocknens vor sich gehen, so dass es nun, in dünnen Lagen aufgetragen, in 24 Stunden trocknet. Es wird dabei eine geringe Portion Bleioxyd im Oel aufgelöst, und kann dadurch zur grösseren Neigung zu trocknen beitragen; das meiste aber wird partiell reducirt, und findet sich auf dem Boden des Kochgefässes als ein dunkelgraues Pulver, das abgeseiht werden muss. Man kann so durch längere Zeit fortgesetztes Kochen das Oel so weit bringen, dass es beim Erkalten fast erstarrt; man macht es dann durch Auflösung in Terpenthinöl flüssig. Die gewöhnliche Buchdruckerschwärze wird aus Leinöl gemacht. Das Oel wird hierzu eine Zeit lang gekocht, so lange nämlich, bis der immer dicker und stinkender werdende Dampf zeigt, dass sich der Firniss gebildet hat. Während des Kochens wird eine Zeit lang gut ausgetrocknetes Brod an hölzernen Spiessen in das Oel gehalten, wodurch das Gelbwerden der Schwärze auf dem Papier verhindert werden soll. Nach gehörigem Einkochen wird der Kessel vom Feuer genommen, der Deckel geöffnet und das Oel durch einen in den Dampf gehaltenen brennenden Spahn angezündet. Es wird so, unter stetem langsamen Umrühren etwa 5 Minuten brennen gelassen, und die Flamme dann, wenn sie nicht von selbst verlischt, durch Auflegung des Deckels ausgelöscht. Der Kessel wird dann durch Eingraben in die Erde schnell abgekühlt. Nach

dem Erkalten wird dem Oel gut durchgebrannter Kienruss zugemischt, und so lange damit gerührt, bis keine Klümpchen von Kienruss in der Farbe mehr zu sehen sind.

Leinöl, welches lange in einer halbgefüllten Flasche gestanden hat, wird dick und trocknet dann weniger leicht. Es wird dann von Alkohol bedeutend leichter als das frische Oel aufgelöst, und diese Auflösung wird mit Vortheil zu den hellen Lackfirnissen gemischt, um die Sprödigkeit des Harzüberzugs zu vermindern.

Zu Bleiweiss und hellen Farben wird das Leinöl ohne vorhergegangenes Kochen angewendet. Es trocknet dann um so langsamer, verdirbt aber nicht die Klarheit der Farbe.

Wallnussöl wird aus den Kernen der Wallnüsse (*Juglans regia*) gewonnen. Frisch ist es grünlich, wird aber mit der Zeit blassgelb. Sein spec. Gewicht ist, nach De Saussure, bei $+ 12^0 = 0{,}9283$, bei $+ 25^0 = 0{,}9194$, bei $+ 94^0 = 0{,}871$. Es ist ohne Geruch, und hat einen angenehmen Geschmack. Bei $- 15^0$ verdickt es sich und bei $- 27^0{,}5$ gesteht es zu einer weissen Masse. Die Nusskerne geben 50 Proc. ihres Gewichts an Oel. Es trocknet besser als Leinöl, und wird deshalb in der feineren Oelmalerei statt jenes gebraucht.

Hanföl wird aus dem Hanfsamen (*Cannabis sativa*) gewonnen. Frisch ist es grüngelb, wird aber mit der Zeit gelb. Es hat einen unangenehmen Geruch, aber einen milden Geschmack. In kochendem Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen auf, aber von kaltem bedarf es 30 Theile. Es verdickt sich erst bei $- 15^0$ und erstarrt bei $- 27^0{,}5$. Der Hanfsamen gibt ohngefähr 25 Proc. Oel. Es wird viel zum Brennen auf den Lampen gebraucht, wobei es jedoch den Uebelstand hat, sich da, wo es aussen auf die Lampen kommt, als ein zäher, schwer wegzubringender Firniss zu befestigen. Man hat diesem durch Einschmelzen von $1/8$ Butter abzuhelfen gesucht, wodurch es weniger leicht eintrocknet. Auch wird es in Menge zur Bereitung von grüner Seife und zu Firnissen zum Anstreichen gebraucht.

Mohnöl wird aus dem Mohnsamen (*Papaver somniferum*) ausgepresst. Im Ansehen und Geschmack gleicht es dem Baumöl, und enthält nichts von den narcotischen Eigenschaften des Opiums. Sein spec. Gewicht ist bei $+ 15^0 = 0{,}9249$.

Es gesteht bei —18°, wird aber selbst nach mehrereren Stunden nicht bei —2° flüssig. Es wird von 25 Th. kalten und 6 Th. kochendheissen Alkohols aufgelöst, und lässt sich leicht mit Aether in allen Verhältnissen vermischen. Es wird im südlichen Deutschland und Frankreich zu Speisen angewendet.

Ricinusöl wird durch Auspressen aus dem Samen von *Ricinus communis* erhalten. Es ist theils gelb, theils farblos, dickflüssig, und sein spec. Gewicht ist, nach De Saussure, bei + 12° = 0,9699, bei + 25° = 0,9575 und bei + 94° = 0,9081. Es ist ohne Geruch und von mildem Geschmack; bei —18° erstarrt es zu einer durchsichtigen gelben Masse. Der Luft ausgesetzt, wird es ranzig, zäher, dicker und trocknet endlich ein. Bei + 265° fängt es an sich zu zersetzen. Mit Alkohol und Aether lässt es sich in allen Proportionen vermischen, wobei sich fremde, dem Oel beigemischte Substanzen ausscheiden. Diese Auflöslichkeit in Alkohol zeigt auch eine bedeutende Verschiedenheit *des Ricinusöls* von den übrigen fetten Oelen. Nach Bussy und Lecanu gibt es sowohl bei der Destillation als bei der Verseifung andere Producte, als die übrigen fetten Oele. Nachdem bei der Destillation ohngefähr ⅓ übergegangen ist, bleibt eine eigene Substanz zurück, die bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Das Destillat ist ein farbloses, stark riechendes, bei der Auflösung krystallisirendes flüchtiges Oel; dasselbe ist von zwei Säuren begleitet, die durch ihre grosse Schärfe und ihre Eigenschaft, mit Talkerde oder Bleioxyd in Alkohol sehr leicht auflösliche Salze zu geben, ausgezeichnet sind. — Das Ricinusöl ist ein vortreffliches Abführungsmittel. Man schrieb diese Eigenschaft einem scharfen, in diesen Kernen enthaltenen Stoffe zu, aber Guibourt hat gezeigt, dass dieser scharfe Stoff so flüchtig sei, dass er durch die beim Auspressen oder Auskochen des Oels angewandte Temperatur verfliege, und Nase und Augen reize, während das Oel mild und mit Beibehaltung seiner medicinischen Eigenschaft, zurückbleibe. Französische Pharmaceuten schreiben vor, dass es ausgekocht und nicht ausgepresst, oder wenigstens nach dem Auspressen mit Wasser gekocht sein müsse, damit es nicht ein zu heftiges Abführungsmittel sei. Neuerlich hat Soubeiran zu zeigen gesucht, dass die abführenden Wirkungen des

Ricinusöls von einem scharfen Harze herrühren, dessen Gegenwart er auf folgende Weise dargethan hat: Man behandelt das Oel mit so viel Kalihydrat, als zu seiner Verseifung gerade nöthig ist; fällt die Lösung der Seife durch Chlorcalcium, und löst den Niederschlag in kochendem Alkohol auf. Während dem Erkalten scheidet sich dann die Kalkseife wieder aus. Hierauf wird die Flüssigkeit gänzlich verdunstet, und der gebliebene Rückstand mit Aether behandelt, welcher daraus das Harz auflöst, und die Kalkseife zurücklässt. Aber Soubeiran hat nicht gezeigt, bis zu welchem Grade die vom Aether aufgelöste Substanz purgirend wirkt.

Crotonöl. Unter diesem Namen hat man neuerlich in der Heilkunde das Oel aus dem Samen von *Croton Tiglium* anzuwenden angefangen. Es wird theils durch Auspressen, theils durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. Die Samen enthalten ihr halbes Gewicht davon. Dieses Oel ist honiggelb, von der Consistenz von Baumöl, riecht wie Jalappenharz, schmeckt brennend und erregt im Halse Entzündung. Es wird sowohl von Alkohol als Aether aufgelöst. Es scheint ein Gemenge von einem fetten Oel mit einem scharfen Stoff zu sein, welcher dasselbe zu einem sehr heftigen Abführungsmittel macht, wovon weniger als ein Tropfen eine hinreichende Dosis ist. Werden die Samen mit Aether ausgezogen, so erhält man, nach Nimmo, 60 Proc. ihres Gewichtes Oel, von welchem Alkohol $^2/_3$ auflöst, welches abführendes Oel ist, und $^1/_3$ zurücklässt, welches mild ist. Der scharfe Stoff scheint eine Säure zu sein, welche bei der Verseifung des Oeles abgeschieden werden kann, und von der ich bei den Producten der Seifenbildung reden werde.

Oel aus der Tollkirsche (Atropa belladonna). Dieses Oel wird in Oberschwaben und der Würtembergischen Alp aus den Samen jener giftigen Pflanze bereitet. Es ist klar, goldgelb, geruchlos und schmeckt milde. Sein spec. Gewicht $=0,925$ bei $+ 15°$. Bei $-16°$ verdickt es sich und wird bei $-27°,5$ zu einer festen, weissgelblichen Masse. Bei seiner Bereitung in Oelmühlen ist einige Vorsicht zu beobachten, weil die Arbeiter durch die sich entwickelnden Dämpfe leicht betäubt werden. Uebrigens bleibt das Atropin in den Oelkuchen zurück, die daher nicht als Viehfutter dienen können, während

dagegen die Oelkuchen von anderen Samen in dieser Beziehung sehr vortheilhafte Anwendung finden. Im Würtembergischen wird das Oel der Tollkirsche nicht nur als Brennöl, sondern auch zur Bereitung von Speisen benutzt.

Oel der Tabakssamen (Nicotiana tabacum). Die Tabakssamen liefern 31 bis 32 Proc. Oel. Dieses ist klar, grünlichgelb gefärbt, geruchlos und von mildem Geschmack. Bei + 15° besitzt es ein spec. Gewicht von 0,9232. Es erhält sich bei —15° noch flüssig, und enthält nichts von der Schärfe des Tabaks.

Oel der Sonnenblumen (Helianthus annuus). Die Samen dieser Pflanze liefern 15 Proc. eines klaren, hellgelben Oels, welches einen angenehmen Geruch und einen milden Geschmack besitzt. Sein spec. Gewicht ist bei + 15° = 0,9262. Bei —16° erstarrt es. Es kann sowohl zu Nahrungsmitteln als auch zum Brennen angewandt werden.

Oel der Samen von Pinus abies. Dieses Oel wird im Schwarzwalde aus den abgeflügelten Samen bereitet, welche 24 Proc. ihres Gewichts davon liefern. Es ist klar, goldgelb, und besitzt einen schwach terpenthinartigen Geruch und einen harzigen Beigeschmack. Sein spec. Gewicht ist bei + 15° = 0,9285. Es ist sehr flüssig und trocknet sehr schnell aus. Bei —15° verdickt es sich und wird bei —27°,5 fest. Zur Bereitung von Firnissen und Farben verdient es allgemeiner angewandt zu werden.

Oel der Samen von Pinus sylvestris. Es besitzt eine bräunlich gelbe Farbe und einen dem vorhergehenden Oele ähnlichen Geruch und Geschmack. Sein spec. Gewicht ist = 0,9312 bei + 15°. Bei —27° fängt es an sich zu trüben, und bei —30° wird es starr. Es trocknet eben so schnell aus, wie das vorhergehende.

Im Schwarzwalde Würtemberg's kommt im Handel ein Oel vor, welches aus den Samen von *Pinus Picea* ausgepresst wird, welches mit 1/4 Terpenthinöl und 1/8 Harz vermischt ist. In der Kälte ausgepresst hat es ein spec. Gew. = 0,926, warm gepresst aber = 0,932. Es ist in grösserer Menge in kaltem wasserfreien Alkohol löslich, als im Allgemeinen die fetten Oele. Gleiche Theile von beiden geben eine klare Flüssigkeit. Bei 2 Th. Alkohol auf 1 Th. Oel wird die Lösung trübe, aber bei 12 Th. Alkohol auf 1 Th. Oel

Oel wieder klar. Kochender Alkohol löst es in allen Verhältnissen auf. Alkohol von 0,87 löst fast nichts davon auf, weder in der Kälte noch Wärme. Schüttelt man dieses Oel mit einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls, so wird Quecksilber reducirt, welches einen grauen pulverigen Niederschlag bildet.

Oel der Weintraubenkerne (Vitis vinifera). Die Kerne der Weintrauben liefern 10 bis 11 Proc. ihres Gewichts an Oel, welches hellgelb ist, mit der Zeit aber dunkler wird. Sein Geschmack ist milde, es besitzt aber keinen Geruch. Sein spec. Gewicht =0,9202 bei + 15°. Bei —16° erstarrt es. Zum Brennen ist es wenig geeignet, wird aber in manchen Gegenden als Nahrungsmittel gebraucht.

β) Nicht trocknende Oele.

Mandelöl wird sowohl von den süssen als den bittern Mandeln (*Amygdalus communis*) gewonnen. Es ist hellgelb, dünnflüssig, hat einen angenehmen Geschmack und keinen Geruch. Sein spec. Gewicht ist bei + 15° 0,917 bis 0,92. Nach Braconnot gibt es beim Erkalten bis zu —10° 0,24 Stearin, welches bei + 6° schmilzt, und 0,76 Elain, welches in der stärksten Kälte nicht erstarrt. Schübler hingegen versichert, dass es erst bei —20° weisslich und trübe werde, und dass es bei —25° gänzlich erstarre. Gusserow konnte jedoch daraus kein Stearin ausziehen, und, wenn er die Mandeln zuerst bei —12°, dann bei —4°, und endlich einige Grade über 0° auspresste, erhielt er immer dasselbe Oel, woraus er schliesst, dass das Mandelöl kein Stearin enthalte. Es wird leicht ranzig; wird von 25 Th. kalten und 6 Th. kochendheissen Alkohols aufgelöst, und lässt sich mit Aether in allen Verhältnissen vermischen.

Baumöl wird aus dem fleischigen Theil der Oliven (der Frucht von *Olea europaea*) erhalten. Es ist theils grüngelb theils blassgelb. Sein spec. Gewicht ist, nach De Saussure, bei + 12°=0,9192, bei + 25°=0,9109, bei + 50°=0,8932, bei + 94°=0,8625. Schon bei einigen Graden über dem Gefrierpunkt fängt es an, Stearin in weissen Körnern abzusetzen, und dies trifft bei dem warm ausgepressten eher und in grösserer Menge, als bei dem kalt gepressten ein. Bei —6° setzt es 0,28 Stearin, welch-

+ 20⁰ schmilzt, ab, und hinterlässt 0,72 Elain. Nach den Erfahrungen von Gusserow schmilzt das Stearin schon bei + 10⁰, wenn man es längere Zeit dieser Temperatur aussetzt. Nach Kerwyck erhält man das Elaïn von besonderer Schönheit, wenn man 2 Th. reinen Baumöls mit einem Th. einer Auflösung von kaustischem Natron, deren Stärke jedoch nicht angegeben ist, mischt, und unter öfterem Umschütteln das Gemisch 24 Stunden lang maceriren lässt. Dann fügt man schwachen Weingeist oder Branntwein hinzu, um die gebildete Stearin-Seife darin aufzulösen, wobei das Elaïn, welches noch nicht verseift ist, sich abtrennt und auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Man decanthirt und behandelt es von Neuem mit einer gleichen Gewichtsmenge Branntwein. Es besitzt einen schwachen Stich ins Gelbe, von dem es durch eine 24stündige Digestion in der Wärme mit Thierkohle befreit werden kann. Durch Filtration erhält man dann das Elaïn klar und farbenlos, welches sich bei der stärksten Kälte nicht verdickt, und weder *hineingelegtes* Eisen noch Kupfer angreift.

Das Baumöl kommt im Handel in drei Sorten vor. Das beste oder Jungfernöl ist durch ein gelindes, kaltes Pressen erhalten. Darauf erhält man durch stärkeres Pressen in der Wärme das gewöhnliche Baumöl, und zuletzt wird eine neue Portion Oel aus dem Kuchen durch Auskochen desselben mit Wasser erhalten, wobei das Oel oben aufschwimmt und abgenommen wird. Das letztere wird nur zur Seife benutzt. Eine noch schlechtere Sorte wird durch Gährung der vor dem Auspressen in Haufen gelegten Oliven erhalten. Das Baumöl ist gewiss von allen Oelen das am meisten angewendete, und da der Olivenbaum empfindlich ist und nur in einem so kleinen Theil von Europa vorkommt, so ist das Baumöl auch theurer als viele andere fette Oele. Das zu Speisen benutzte wird oft mit Mohnöl, und das zum Brennen u. dergl. angewendete oft mit Rüböl verfälscht. Es ist von Wichtigkeit, diese Verfälschungen entdecken zu können. Poutet gibt folgende Methode an, die Verfälschung des Baumöls mit Oel aus Samen zu entdecken: Man löst 6 Th. Quecksilber in 7½ Th. Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht ohne Hülfe von Wärme auf. Von dieser Auflösung werden 2 Th. mit 96 Th. Oel vermischt; das Gemische wird

alle viertel oder halbe Stunde gut umgeschüttelt, und wird, von reinem Baumöl, nach 6 bis 7 Stunden consistent wie ein Brei, und nach 24 Stunden so hart, dass es Widerstand leistet, wenn man einen Glasstab hineinzustecken versucht. Viele andere fette Pflanzenöle besitzen diese Eigenschaft nicht, sich mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zu vereinigen, und wenn Baumöl damit verfälscht war, so gesteht es zwar zu einem Brei, in den man aber ohne Widerstand einen Glasstab einbringen kann. Enthält das Baumöl mehr als ⅛ vom fremden Oel, so scheidet sich von letzterem eine abgesonderte Schicht ab, deren Grösse von der Menge des beigemengten Oels abhängt, so dass, wenn sie zu gleichen Theilen mit einander gemengt sind, das Volum des abgeschiedenen Oels eben so viel wie das des coagulirten beträgt. Der Versuch geschieht am besten bei + 20°, weil sich dann Oel und Coagulum am besten scheiden. Ist das Baumöl mit thierischem Fett verfälscht, so gerinnt das Gemische schneller, gewöhnlich schon in der fünften Stunde; das coagulirte ist dann das thierische Fett, von dem ein grosser Theil des Baumöls abgegossen werden kann. Das abgeschiedene Coagulum des thierischen Fettes riecht dann beim Erhitzen wie geschmolzener Talg oder Schmalz. Aber diese Prüfung hat viel von ihrer Zuverlässigkeit verloren, seitdem Boudet gezeigt hat, dass das Ricinusöl, und Lescalier, dass das Mohnöl und Mandelöl durch salpetersaures Quecksilberoxydul eben so zum Erstarren gebracht werden, wie das Baumöl. Leinöl und Nussöl aber werden dadurch nicht verdickt. — Eine andere Methode, die Verfälschung des Baumöls zu entdecken, ist von Rousseau angegeben worden, und beruht auf der Eigenschaft des Baumöls, für die Electricität ein besserer Nichtleiter als die übrigen vegetabilischen Oele zu sein. Rousseau hat hierzu ein eigenes Instrument erfunden, welches aus einer trocknen electrischen Säule besteht, die aus dünnen Zink- und Kupferplatten erbaut ist, zwischen welche, an die Stelle des feuchten Leiters, in Oel getauchte Scheiben von Papier gelegt werden. Der eine Pol der Säule wird mit der Erde, und der andere durch einen metallischen Leiter mit einer leicht beweglichen, schwach magnetisirten Magnetnadel in Verbindung gesetzt. Die isolirte Nadel trägt an ihrer Spitze eine kleine seitwärts befestigte Scheibe.

Eine andere gleich grosse Scheibe ist ebenfalls mit einem Metalldrath auf dem Fussgestell der Nadel befestigt. Der Pol der Säule wird mit der letzten Scheibe in leitende Verbindung gesetzt. Wenn dieses Instrument gebraucht werden soll, so stellt man die Nadel so, dass sie vermöge ihrer Polarität ihre Scheibe dicht an die unbewegliche Scheibe anlegt. Die Electricität, welche diese von der Säule empfängt, theilt sie auch der anderen Scheibe mit, und stösst hierauf diese ab. Wenn dann eine Oelschicht von bestimmter Stärke den electrischen Strom von einer Säule auf einem Punkt unterbricht, so kann man sehen, bis zu welchem Grade das zwischengelegte Oel die Abstossung vermindert; diese erreicht nur langsam ihren höchsten Grad. Je weniger leitend das Oel ist, um so langsamer geht dies, und **Rousseau** hat erwiesen, dass das Baumöl ein 675 Mal schlechterer Leiter, als irgend ein anderes fettes Pflanzenöl ist. 2 Tropfen Mohnöl, zu 3/4 Loth Baumöl gemischt, vermehren das Leitungsvermögen des letzteren um das 4fache. Aber *hierbei* ist zu bemerken, dass sich Stearin von thierischem Fett bei dieser Probe wie Baumöl verhält.

Das Baumöl erhält sich länger und besser, ohne zähe zu werden, als alle anderen Pflanzenöle. Die Uhrmacher bedienen sich daher desselben, nachdem sie es zuvor einer Reinigung unterworfen haben, die darin besteht, dass das Oel in eine Flasche gegossen und mitten in dasselbe eine Bleischeibe gestellt wird, worauf die Flasche verkorkt und in ein Fenster gesetzt wird, wo sie von der Sonne bestrahlt werden kann. Nach und nach überzieht sich das Blei mit einer käsigen Masse, die zum Theil zu Boden fällt, während das Oel seine Farbe verliert und wasserklar wird. Sobald das Blei nichts mehr von der weissen Substanz bildet, wird das nun klar und farblos gewordene Oel abgegossen. Diese Veränderungen verdienten wohl wissenschaftlich untersucht zu werden.

Rüböl, aus den Samen von *Brassica Rapa* und *Napus*, ist gelb, von eigenem Geruch, erstarrt bei —3°,75 zu einer gelben Masse, und besteht, nach **Braconnot**, aus 0,46 Stearin, welches bei + 7°,5 schmilzt, und 0,54 Elain, welches den Geruch des Rüböls behält. Das spec. Gewicht des Oels von *Brassica Napus* ist =0,9128 bei + 15°, des Oels aber von *Brassica Rapa* =0,9167. Bei einer Temperatur

von — 6° setzen sich aus beiden Oelen weisse Kügelchen von Stearin ab, und bei einigen Graden darunter erstarren sie zu einer butterartigen Masse. Die Samen von *Brassica Napus* liefern 33 Proc. Oel, aber die von *Brassica Rapa* viel weniger.

Kolsaöl nennt man eine bessere Art von Rüböl, von *Brassica campestris, var. oleifera*, welches schon für sich, ohne weitere Reinigung, in Lampen gut brennt. Sein spec. Gewicht ist bei 15° = 0,9136, und es erstarrt bei — 6°,25. Der Samen gibt 39 Proc. Oel.

Senföl wird aus dem Senfsamen (*Sinapis alba* und *nigra*) gewonnen. Der zu Teig gestossene gelbe Senfsamen gibt 36, der schwarze Senfsamen nur 18 Proc. Oel. Dieses Oel ist mild, ohne Geruch, dicker als Baumöl, von bernsteingelber Farbe; das vom gelben Senf hat bei + 15° 0,9142 spec. Gewicht, das vom schwarzen 0,9170 und gesteht unter 0°. Es wird von 4 Th. Aethers und von 1000 Th. Alkohols von 0,833 aufgelöst. Alkohol zieht aus dem Senf, ausser einigen später zu beschreibenden Stoffen, ein eigenes Fett aus, welches, nach Abdampfung des Alkohols bis zu einem gewissen Grad, beim Erkalten in weissen, perlmutterglänzenden, blättrigen Krystallen anschiesst, die bei + 120° schmelzen und beim Erkalten krystallisiren. Dieses Fett bildet mit kaustischem Alkali keine Seife; von Salpetersäure wird es schwer angegriffen, und, ohne Bildung von Oxalsäure, in eine gelbe, harzartige Substanz verwandelt. Diese wird durch Behandlung mit Kali zinnoberroth. — Das Senföl für sich gibt leicht eine sehr feste Seife. Dieses Oel fängt an, dieselbe Anwendung zu finden, wie das Rüböl.

Das Oel der Pflaumenkerne (*Prunus domestica*) wird vorzüglich in Würtemberg bereitet. Die von den Schalen befreiten Kerne liefern 33 Proc. Oel, und dieses ist klar, gelbbraun und schmeckt dem Mandelöl ähnlich. Bei einer Temperatur von + 15° ist sein spec. Gewicht = 0,9127. Bei — 9° erstarrt es. Es wird leicht ranzig, gehört aber zu den besten Brennölen. In Würtemberg presst man auch aus den Kernen der Kirschen ein Oel.

Das *Buchöl* wird aus den Nüssen von *Fagus sylvatica* ausgepresst, und man erhält daraus höchstens 12 Proc, eines klaren und 5 Proc. eines trüben Oels. Das Buchöl ist hell-

gelb, geruchlos, milde und sehr dickflüssig. Sein spec. Gewicht ist bei $+ 15^0 = 0{,}9225$. Bei -17^0 erstarrt es zu einer gelblich weissen Masse.

Das *Haselnussöl* erhält man aus den Nüssen von *Corylus avellana*, welche davon 60 Proc. geben. Es ist klar, hellgelb, geruchlos und von süssem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist bei $+ 15^0 = 0{,}9242$. Es erstarrt bei -19^0.

Ich würde kaum endigen können, wollte ich alle die Oele beschreiben, die bis jetzt mehr oder weniger genau untersucht worden sind. Ich will daher dem Vorhergehenden, welches zum Theil aus Schüblers Arbeit entnommen ist, nur noch einige von demselben Chemiker entworfene Tabellen hinzufügen, in welchen die Anwendbarkeit mehrerer Oele und die wichtigsten Eigenschaften einiger der vorhin nicht angeführten Oele zugleich aufgestellt sind.

Specifisches Gewicht, Farbe und trocknende Eigenschaften der Oele:

Oel der Samen von:	Spec. Gew. bei +12° R.	Farbe.	Trocknende Eigenschaften.
Prunus domestica L.	0,9127	gelbbraun	salbenartig.
Brassica Napus oleifera Dec.	0,9128	"	"
Brassica campestris oleifera Dec.	0,9136	"	"
Brassica praecox Dec.	0,9139	"	"
Brassica Napobrassica Mill.	0,9141	"	"
Sinapis alba L.	0,9142	hellgelb	"
Brassica Rapa L.	0,9167	gelbbraun	"
Sinapis nigra L.	0,9170	"	"
Olea europaea L.	0,9176	farbenlos	"
Amygdalus communis L.	0,9180	"	"
Raphanus sativus L.	0,9187	gelbbraun	"
Vitis vinifera L.	0,9202	grüngelb	trocknet langsam aus.
Fagus sylvatica L.	0,9225	gelblich	salbenartig.
Cucurbita Pepo L.	0,9231	hellgelblichbraun	trocknet langsam aus.
Nicotiana Tabacum L.	0,9232	gelblich	trocknend.
Lepidium sativum L.	0,9240	gelbbraun	trocknet langsam aus.
Corylus avellana L.	0,9242	hellgelb	salbenartig.
Papaver somniferum L.	0,9243	blassgelb	trocknend.
Atropa Belladonna L.	0,9250	hellgelb	trocknet langsam aus.
Myagrum sativum L.	0,9252	gelblich	trocknend.
Juglans regia L.	0,9260	hellgelb	"
Helianthus annuus L.	0,9262	"	trocknet langsam aus.
Cannabis sativa L.	0,9276	grünlichgelb	trocknend.
Hesperis matronalis L.	0,9282	bräunlich	"
Pinus Picea Duroi	0,9258	hellgelb	"
Pinus sylvestris L.	0,9312	gelblichgrau	"
Linum usitatissimum L.	0,9347	hellgelb	"
Reseda Luteola L.	0,9358	grün	"
Evonymus europaeus L.	0,9360	rothbraun	salbenartig.
Ricinus communis L.	0,9611	gelblich	trocknet langsam aus.

Flüssigkeit und Erstarrungspunkt der Oele:

Oel der Samen von:	Zeit, welche es zum Ausfliessen bedarf in Secunden bei +12° R.	+6° R.	Flüssigkeit, wenn die des Wassers = 1000 ist, bei +12° R.	+6° R.	Das Oel ist folglich weniger flüssig als Wasser bei +12° R.	+6° R.	Erstarrungspunkt in Graden nach Reaumur.
Ricinus communis L.	1830″	3390″	4,9	2,6	203 Mal	377 Mal	—14°
Olea europaea L.	195	284	46,1	31,6	21,6	31,5	+ 2
Cucurbita Pepo L.	185	240	48,6	37,5	20,5	26,6	—12
Corylus avellana L.	166	218	54,2	41,8	18,4	24,2	—15
Brassica campestris oleifera Dec.	162	222	55,5	40,5	18,0	28,4	— 5
Brassica Napus oleifera Dec.	159	204	56,6	44,1	17,6	22,6	— 3
Fagus sylvatica L.	158	237	56,9	37,9	17,5	26,3	—14
Sinapis alba L.	157	216	57,3	41,7	17,4	24,0	—13
Amygdalus communis L.	150	209	60,0	43,0	16,6	23,3	—17
Brassica praecox Dec.	148	205	60,8	43,9	16,4	22,7	— 8
Evonymus europaeus L.	143	210	62,9	42,8	15,9	23,3	—16
Raphanus sativus L.	143	197	62,9	45,6	15,9	21,9	—13
Brassica Napobrassica Mill.	142	200	63,3	45,0	15,8	22,2	— 3
Sinapis nigra L.	141	175	63,8	51,4	15,6	19,4	—14
Brassica Rapa L.	136	198	66,1	45,4	15,1	22,0	— 6
Papaver somniferum L.	123	165	73,1	54,5	13,6	18,3	—15
Myagrum sativum L.	119	160	75,6	56,2	13,2	17,7	—15
Atropa Belladonna L.	118	157	76,2	57,3	13,1	17,3	—22
Helianthus annuus L.	114	148	78,9	60,8	12,6	16,4	—15
Pinus sylvestris L.	107	151	84,1	59,6	11,8	16,7	—24
Lepidium sativum L.	103	130	87,3	69,2	11,4	14,4	—12
Vitis vinifera L.	99	128	90,9	70,3	11,0	14,2	—13
Prunus domestica L.	93	132	96,7	68,1	10,3	14,7	— 7
Nicotiana Tabacum L.	90	122	100,0	73,7	10,0	13,5	*)
Hesperis matronalis L.	89	112	101,1	80,3	9,8	12,4	*)
Juglans regia L.	88	106	102,2	84,9	9,7	11,8	—22
Sinum usitatissimum L.	88	104	102,2	86,5	9,7	11,5	—22
Cannabis sativa L.	87	107	103,4	84,2	9,6	11,9	—22
Pinus Picea Duroi	85	102	105,8	88,2	9,4	11,3	—22
Reseda Luteola L.	73	96	123,7	93,7	8,0	10,7	*)
Destillirtes Wasser	9″	9″	1000	1000	—	—	—

*) Diese waren noch bei —18° flüssig.

Verbrennlichkeit der Oele:

In Lampen ohne Docht.*

Oel der Samen von:	Quantität (in einer Stunde) von verbranntem Oel.	Quantität (in einer Stunde) von verdunstetem Wasser.
Olea europaea L.	53,1 Gr.	150 Gr.
Helianthus annuus L.	40,1	133
Myagrum sativum L.	36,0	105
Cucurbita Pepo L.	34,2	101
Reseda Luteola L.	34,1	100
Amygdalus communis L.	33,5	99
Corylus Cavellana L.	32,5	97
Evonymus europaeus L.	32,1	95
Cannabis sativa L.	31,4	94
Prunus domestica L.	30,8	90
Fagus sylvatica L.	30,5	87
Pinus Picea Duroi	30,0	84
Sinapis alba L.	29,3	82
Atropa Belladonna L.	29,0	82
Brassica Rapa L.	27,5	70
Brassica campestris ol. Dec.	26,9	68
Pinus sylvestris L.	26,5	65
Lepidium sativum L.	24,4	58
Linum usitatissimum L.	24,2	57
Juglans regia L.	23,4	55
Ricinus communis L.	23,3	46
Brassica Napus ol. Dec. *)	23,1	54
Raphanus sativus L.	20,0	42
Papaver somniferum L.	19,8	41
Brassica Napobrassica Mill.	18,7	39
Vitis vinifera L.	18,4	33
Nicotiana Tabacum L.	17,7	36
Brassica præcox Dec.	16,7	35
Brassica Napus ol. Dec. **)	12,0	22
Sinapis nigra L.	verlöschen in wenig Minuten.	
Hesperis matronalis L.	verlöschen in wenig Minuten.	

In Lampen mit Docht.

Oel der Samen von:	Quantität (in einer Stunde) von verbranntem Oel.	Quantität (in einer Stunde) von verdunstetem Wasser
Prunus domestica L.	68 Gr.	260 Gr.
Olea europaea L.	62	230
Evonymus europaeus L.	61	225
Corylus Avellana L.	53,4	190
Amygdalus communis L.	52,8	183
Helianthus annuus L.	51,8	185
Fagus sylvatica L.	50,0	170
Pinus Picea Duroi	49,8	164
Brassica præcox Dec.	48.5	169
Pinus sylvestris L.	47,3	160
Ricinus communis L.	47,0	168
Cannabis sativa L.	46,0	155
Juglans regia L.	45,0	150
Reseda Luteola L.	44,0	148
Brassica Napus ol. Dec. *)	43,8	144
Cucurbita Pepo L.	43,7	135
Raphanus sativus L.	43,0	138
Brassica campestris ol. Dec.	42,7	140
Lepidium sativum L.	42,0	137
Brassica Napus ol. Dec. **)	40,0	133
Linum usitatissimum L.	38,7	121
Atropa Belladonna L.	38,2	110
Vitis vinifera L.	37,0	120
Myagrum sativum L.	34,0	101
Nicotiana Tabacum L.	33,2	95
Brassica Rapa L.	33,0	94
Papaver somniferum L.	31,0	80
Sinapis alba L.	29,8	78
Brassica Napobrassica Mill.	29,4	70
Sinapis nigra L.	25,0	68
Hesperis matronalis L.	24,0	59

*) Mit Schwefelsäure gereinigt.

**) Nicht gereinigt.

kalten setzt sich das talgartige Oel dann wieder ab. Die Muskatbutter wird nur in der Heilkunde, und zwar meist als äusseres Mittel angewendet. Sie wird sehr häufig nachgemacht, indem geschmolzenes thierisches Fett mit gepulverter Muskatnuss digerirt, mit etwas Orlean gefärbt und ausgepresst wird. Aber dieser Betrug ist leicht dadurch zu entdecken, dass solche Gemenge, nicht wie die echte Muskatbutter, in dem 4fachen Gewichte kochenden Alkohols auflöslich sind. — Unter der äusseren Schaale sind die Muskatnüsse mit einem eigenen Gewebe umgeben, welches Muskatblüthe (*Macis*) genannt wird. Dieses Gewebe enthält neben einem flüchtigen Oel, welches mit Wasser abdestillirt werden kann, und wovon später das Weitere gesagt wird, zwei fette Oele, von welchen das eine mit Alkohol ausziehbar ist, und nach dessen Abdampfung zurückbleibt. Es hat eine rothe Farbe. Das andere, in Alkohol nicht auflösbare, lässt sich auspressen oder mit Aether ausziehen. Es hat eine gelbe Farbe. Diese beiden Oele haben den Muskatgeruch, der durch Destillation nicht ganz weggeht. Das rothe ist in Aether und in Alkohol in allen Verhältnissen auflöslich, das gelbe dagegen nur in Aether, und selbst in kochendem Alkohol unauflöslich. Sie sind ohngefähr in gleicher Menge vorhanden. Werden diese beiden Oele mit kaustischem Kali in Seife verwandelt, so scheidet sich, nach Bollaert, ein nicht verseifbares Oel aus. Es schwimmt auf der Seife und ist nach dem Erkalten farblos, krystallinisch, leicht schmelzbar, ohne Geschmack und Geruch. Bei einer Temperatur von +316° destillirt es, wenig verändert, über. Von kochendem Alkohol wird es aufgelöst, aus dem es sich beim Erkalten wieder niederschlägt. Aether löst dasselbe leicht auf. Salpetersäure färbt dasselbe gelb, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas, und hierauf lässt es sich mit Alkali leicht in Seife verwandeln. Dieser Körper scheint ein Product des Verseifungsprozesses zu sein, und die Oele geben ungefähr ihr halbes Gewicht davon. In der äusseren Schaale der Muskatnüsse sind also nicht weniger als 4 verschiedene fette Oele enthalten, nämlich ein farbloses, talgartiges; ein gelbes, butterartiges, in kochendem Alkohol auflösliches; ein gelbes, butterartiges, selbst in kochendem Alkohol unauflösliches, und ein rothes, in allen Verhältnissen in Alkohol auflösliches Oel

Lorbeeröl, durch Auspressen der frischen Lorbeeren (der Frucht von *Laurus nobilis*). Dieses Oel hat eine grüne Farbe, die Consistenz von Butter und ist etwas körnig. Von einem beigemischten flüchtigen Oel hat es einen eigenen, nicht angenehmen Geruch. Es schmilzt bei der Wärme der Hand. Alkohol nimmt daraus das flüchtige Oel und die grüne Farbe auf, und hinterlässt ein talgartiges, farbloses Oel. Das Lorbeeröl wird nur in der Medicin als äusseres Mittel gebraucht. Es wird bisweilen nachgemacht, indem thierisches Fett, gewöhnlich Butter, mit Lorbeeren geschmolzen und mit einer anderen Portion Fett vermischt wird, welches durch Schmelzen mit Sadebaumnadeln (*Fol. Sabinae*) grün gefärbt und mit etwas flüchtigem Oel von *Melissa calamintha* vermischt ist. Diese Verfälschung erkennt man daran, dass das nachgemachte Oel nicht körnig ist, und dass es bei Behandlung mit dem 5—6fachen Gewichte kalten Alkohols sehr wenig an Gewicht verliert.

Gewöhnliches Wachs. Das Wachs unterscheidet sich, sowohl durch seine Zusammensetzung, als durch seine Consistenz und sein Verhalten zu den Alkalien, in etwas von den übrigen Arten von vegetabilischem Fett; es hat aber dessenungeachtet so bestimmt die Charaktere vom Fett, dass ich es ganz als eine Species von vegetabilischem fetten Oel betrachten zu müssen glaubte. Das gewöhnliche, von den Bienen eingesammelte Wachs steht auf der Grenze zwischen Thier- und Pflanzen-Producten. Es schwitzt bei den Bienen (*Apis mellifica*) zwischen den Bauchringen aus, und sie bauen daraus die Zellen für die Entwickelung der Eier und für die Aufbewahrung des Honigs. Man glaubte eine Zeit lang, die Bienen zögen es aus dem Samenstaub der Pflanzen aus, aber die von Huber, und nachher noch von Anderen angestellten Versuche zeigen, dass dieser Samenstaub der Bienenlarve zur Nahrung dient, und dass das Wachs aus dem Zucker, welchen sie aus den Pflanzen aufnehmen, hervorgebracht wird. In diesem Falle wäre es mehr als ein Product des Thier- als des Pflanzenreichs zu betrachten. Indessen kommt das Wachs so häufig im Pflanzenreich, wiewohl nicht immer in grossen Quantitäten, vor, dass sich wohl vermuthen lässt. das Bienenwachs sei eher ein Educt als ein Product von dem, was die Bienen aus dem Pflanzenreich auf-

sammeln, wiewohl Huber bestimmt erklärt, dass eingesperrte, mit Honig oder Zucker gefütterte Bienen ihre Wachszellen zu bauen fortführen.

Das Bienenwachs, so wie es durch Waschen des im Bienenstock gebildeten erhalten wird, hat eine gelbe Farbe und einen eigenen honigartigen Geruch. Diese Farbe und diesen Geruch hat es vom Honig angenommen, denn diejenigen Zellen im Bienenstock, in welchen die Bienen noch keinen Honig abgesetzt haben, geben weisses Wachs. Von dieser fremden Einmengung wird es zuerst durch Umschmelzen in Wasser und nachheriges Bleichen in der Sonne befreit. Dies geschieht so, dass man das geschmolzene und seiner Erstarrungstemperatur nahe Wachs über einen, in kaltem Wasser langsam sich umdrehenden Cylinder von Holz ausgiesst, wodurch das Wachs gebändert, d. h. in dünne, auf dem nassen Holze nicht festhaftende Blätter geformt wird, welche nun auf in Rahmen gespannten Netzen, und von darüber gelegten Netzen vor dem Winde *geschützt*, *dem* Sonnenschein ausgesetzt werden. Die Sonne und die Feuchtigkeit der Luft bleichen nun allmälig das Wachs, welches mit Wasser besprengt werden muss, wenn in der Nacht kein Thau gefallen ist. Selten wird aber das Wachs durch seine ganze Masse hindurch gebleicht, sondern es muss einige Mal umgeschmolzen und wieder gebändert werden, ehe es vollkommen weiss wird. Es wird hierauf in heissem Wasser geschmolzen und in passende Formen gegossen *). — Das Wachs ist in diesem gereinigten Zustand weiss und an dünnen Kanten durchscheinend, es besitzt weder Geruch noch Geschmack, sein spec. Gewicht ist 0,96, bis 0,966. Es schmilzt bei $+ 68^0$, wird aber bei $+ 30^0$ weich und biegsam, so dass es sich kneten und formen lässt. Bei 0^0 und darunter ist es hart und spröde.

Das Wachs enthält drei besondere Arten von Fett, von denen nur eine verseift werden kann. Diese Art können wir

*) Das Wachs kann auch durch Schmelzen in Chlorwasser oder in aufgelöstem Chlorkalk gebleicht werden; es nimmt aber dabei Chlor auf, nach dem es beim Umschmelzen riecht, und daher, zu Lichtern angewendet, schlecht brennt. Auf den Antillen wird von einer eigenen Bienenart ein schwarzes Wachs producirt, welches nicht gebleicht werden kann.

Wachsfett nennen. Die übrigen zwei haben die Namen *Ceraïn* und *Myricin* erhalten. Das Wachsfett ist noch nicht in isolirter Gestalt dargestellt worden. John, welcher zuerst bemerkte, dass das Wachs mehrere Bestandtheile enthält, die mit Alkohol geschieden werden können, nannte den in Alkohol löslichen Antheil, welcher aus Wachsfett und Ceraïn besteht, *Cerin*, und den darin unlöslichen Antheil *Myricin*. Das Cerin betrachtete er als eine einzige Fettart, und gab darüber folgendes an: Kocht man Wachs mit Alkohol, so erhält man eine Auflösung, die beim Erkalten Cerin als ein wachsartiges Fett absetzt; man fährt fort, die filtrirte, erkaltete Auflösung mit dem unaufgelösten Wachse so lange zu kochen, als dieses noch an Menge abzunehmen scheint, und lässt die Flüssigkeit nach jedem Kochen absetzen, was sie beim Erkalten absetzen kann. Der aus dem Alkohol abgesetzte Theil, nebst der geringen im kalten Alkohol aufgelöst erhaltenen Menge davon, beträgt nach John 0,9, nach Boissenot und Boudet 0,7 vom Wachse. Getrocknet und geschmolzen, bildet dieser Niederschlag ein mit dem Wachse in seinem Verhalten ziemlich gleich beschaffenes Fett, dessen spec. Gewicht 0,969, dessen Schmelzpunkt aber nach John $+ 42^0,5$, nach den beiden andern Chemikern $+ 62^0$ ist. Zur Auflösung bedarf es 16 Th. kochenden Alkohols. Es wird von 24 Th. kalten und von einer geringeren Menge warmen Aethers aufgelöst, aus dem es beim Erkalten niederfällt. In warmem Terpenthinöl löst es sich leicht auf, woraus es sich beim Erkalten in weichen Körnern zum Theil wieder niederschlägt. Bei der trocknen Destillation zersetzt sich das Cerin, indem der grösste Theil als Margarinsäure und Brandöl überdestillirt; Benzoësäure aber entsteht hierbei nicht. In der Wärme verbindet sich das Cerin leicht mit Schwefelsäure, indem es sich schwärzt, schweflige Säure entwickelt und einen in Wasser löslichen Rückstand gibt. Ettling hat das Gemisch von Wachsfett und Ceraïn, oder das sogenannte Cerin analysirt, und, wiewohl auf das analytische Resultat eines Gemisches kein Gewicht zu legen ist, so will ich hier doch seine Angabe anführen, nämlich 78,86 Kohlenstoff, 13,49 Wasserstoff und 7,65 Sauerstoff.

Das *Ceraïn* hat dagegen für sich untersucht werden können, weil es von dem Wachsfett durch die Verseifung

des letzteren mit Alkali getrennt werden kann. Dieses Verhalten wurde zuerst von Boudet und Boissenot beobachtet. Behandelt man das mit Kali verseifte Wachs mit Alkohol so löst dieser margarinsaures Kali auf und lässt ein wachsartiges Fett, nämlich das Ceraïn, zurück. Durch verdünnte Salzsäure reinigt man es von anhängendem Kali, wäscht es ab und trocknet es. Es bildet eine harte, spröde, erst bei + 70° schmelzende Masse, die unverändert überdestillirt. In kaltem Weingeist ist es nicht löslich, in heissem nur wenig; beim Erkalten wird die Auflösung gallertartig. Nach Ettling kann es aus einer heiss bereiteten, nicht zu gesättigten Auflösung, in Alkohol beim langsamen Erkalten krystallisirt erhalten werden. Es ist nicht verseifbar.

Das *Myricin* ist die Substanz, welche bei dem Auskochen des Wachses mit Alkohol ungelöst bleibt. Der Name bezieht sich darauf, dass es in grösserer Menge im Wachse von *Myrica cerifera* enthalten ist. Nach dem Umschmelzen ist es weniger hart, als das Wachs; sein spec. Gewicht kommt fast dem des Wassers gleich, und es schmilzt, nach John, bei + 35° bis + 37,5, nach Boudet und Boissenot erst bei 65°. Nach John ist es viel härter als das Wachs und das Cerin. Bei der Destillation geht es fast ganz unzersetzt über. Das Myricin bedarf 200 Th. kochenden Alkohols von 0,833, und 123 Th. vom wasserfreien zur Auflösung, ist aber in keinem bei gewöhnlicher Temperatur auflöslich. Beim Erkalten setzt es sich in Flocken ab. Von kaltem Aether braucht es 99 Th. zur Auflösung, weniger von warmem. In heissem Terpenthinöl löst es sich leicht auf und ohne sich beim Erkalten abzusetzen. Es ist nicht verseifbar.

Ettling hat das Ceraïn und das Myricin analysirt, und sie fast ganz gleich zusammengesetzt gefunden:

	Ceraïn.		Myricin.		Mittelzahl.		Atom.		Berechnet.
Kohlenstoff	80,44	—	80,01	—	80,275	—	18	—	80,328
Wasserstoff	13,75	—	13,85	—	13,809	—	38	—	13,843
Sauerstoff	5,81	—	6,14	—	5,916	—	7	—	5,829

In wie weit aber diese Körper wirklich isomerisch sind, und aus der hier berechneten Anzahl von einfachen Atomen bestehen, möchte nur durch erneuerte Versuche entschieden werden können.

Das

Das Wachs wird von concentrirter Schwefelsäure bei der Temperatur, wo es schmilzt, aufgelöst. Die Verbindung erstarrt beim Erkalten, verhält sich aber zu Wasser, wie die Verbindungen der fetten Oele mit Schwefelsäure im Allgemeinen. Salpetersäure zersetzt das Wachs sehr schwierig, erzeugt aber Oxalsäure damit. Von kaustischen Alkalien wird es in eine Art Seife verwandelt; aber diese Verbindung ist in Wasser schwer auflöslich, und scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines Rahms ab, der sich zu einer sehr harten Seife zusammenschmelzen lässt. Säuren scheiden daraus das Wachs mit fast unveränderten Eigenschaften aus. Das Wachs löst sich nicht in kaltem, aber in 10 Th. kochendem Aether auf.

Das Wachs wird bisweilen durch Einmengung von Mehl verfälscht, was man durch Schmelzen entdeckt. Bisweilen wird es mit Talg versetzt, was weniger leicht zu entdecken ist, wenn die Menge des letzteren gering ist. Man soll es an dem Talggeruch erkennen können, den der glimmende Docht eines aus solchem Wachse gezogenen Lichts nach dem Ausblasen verbreitet. Nach Boudet und Boissenot lässt sich die Gegenwart von Talg durch die trockne Destillation entdecken. Reines Wachs gibt keine Benzoësäure; enthält es aber nur 2 Proc. Talg, so erhält man diese Säure, leicht daran erkennbar, dass sie dem Wasser, womit man das Destillationsproduct digerirt, die Eigenschaft ertheilt, neutrales essigsaures Bleioxyd zu fällen.

In der Heilkunde wird das Wachs zu Pflastern und Salben, zu sogenannten Bougien u. a. m., gebraucht. In den Künsten hat es mannigfache Anwendung, aber seine allgegemeinste ist die zu Lichtern.

Myrthenwachs wird durch Auskochen der Beeren verschiedener Myrthenarten mit Wasser, vorzüglich der *Myrica cerifera*, erhalten. Das so erhaltene Wachs ist grünlich wird aber durch Umkochen mit Wasser weniger gefärbt, und durch Bleichen in der Sonne zuletzt weiss. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur härter als Bienenwachs und lässt sich pulvern; in der Wärme lässt es sich weniger gut kneten, und bei + 43° schmilzt es. Sein specif. Gewicht ist 1,015. Durch Behandlung mit 20 Th. kochenden Alkohols wird es in 87 Proc. sich auflösendes Cerin und 13 Proc. unaufgelöst

bleibendes Myricin zerlegt. Die gesättigte Auflösung von Cerin in Alkohol wird beim Erkalten durch Absetzung des Cerins gallertartig. Es wird wenig von kaltem, aber vollständig von 4 Th. kochendem Aether aufgelöst, woraus beim Erkalten das meiste niederfällt. War das Wachs ungebleicht, so bleibt die überstehende Auflösung grün. Kaltes Terpenthinöl erweicht dasselbe; kochendheisses löst $^1/_{17}$ davon auf. Im Uebrigen verhält es sich zu Säuren und Alkalien fast ganz wie gewöhnliches Wachs. — Die ohne die Bienen aus dem Pflanzenreiche gesammelten Wachsarten sind im Allgemeinen leichter schmelzbar und in der Kälte viel spröder als das Bienenwachs, auch brennen sie, zu Lichtern gebraucht, nicht so hell wie gebleichtes Bienenwachs, und verlangen, wenn die Lichter halten sollen, immer eine Zumischung von Talg.

Palmwachs wird durch Abschaben der Rinde von *Ceroxylon Andicola*, Schmelzen in Wasser und Auspressen gewonnen. Es ist hellgelb oder schmutzig-grüngelb, in der Kälte sehr spröde und pulverisirbar. In siedendem *Wasser* erweicht es und backt zusammen, schmilzt aber erst bei einigen Graden darüber. Durch Reiben wird es stark electrisch. Von kaltem Alkohol von 0,815 wird es wenig aufgenommen; in 5 bis 6 Th. kochendem löst es sich auf, und beim Erkalten gesteht die Auflösung. In Aether ist es auflöslich, und mit Alkali gibt es Seife. Es wird, mit Talg vermischt, zu Lichtern gebraucht. Erschöpft man dieses Wachs, nach der Angabe von Bonastre, mit kaltem Alkohol, löst es alsdann in siedendem Alkohol auf und filtrirt, so wird die Auflösung beim Erkalten gallertartig und milchig. In der Ruhe bilden sich darin krystallinische Vegetationen, und beim Eintrocknen bleiben seidenglänzende Krystallfedern zurück, die beim Reiben im Dunkeln stark leuchtend werden. Diese krystallinische Substanz ist von Bonastre *Ceroxylin* genannt worden. Boussingault hat später gezeigt, dass diese Substanz eigentlich ein Harz ist, welches Palmwachs beigemischt enthält, welches letztere davon befreit, alle die Eigenschaften und die Zusammensetzung des gewöhnlichen Bienenwachses hat. Man scheidet sie durch Auflösung in kochendem Alkohol, der dann beim Erkalten den grössten Theil des Wachses absetzt, wiewohl noch nicht ganz frei von Harz. Es muss noch einige Mal wieder aufgelöst und absetzen gelassen wer-

den, um es völlig davon zu befreien. Das Harz bleibt in dem Alkohol gelöst zurück, woraus dann durch Verdunstung zuerst ein wachshaltiges und hierauf ein reineres Harz erhalten wird, welches in weissen, krystallinischen, feinen Härchen anschiesst. In der Mutterlauge bleibt eine sehr geringe Menge einer äusserst bitteren Substanz, von der Boussingault vermuthet, dass sie ein Salz einer unbekannten Pflanzenbase sei. Das gereinigte Palmwachs schmilzt unter +100° zu einem farblosen ölartigen Liquidum, welches nach dem Erkalten alle Eigenschaften des Bienenwachses zeigt. Boussingault fand es auch gleich zusammengesetzt, nämlich:

	1.		2.
Kohlenstoff	81,8	—	81,6
Wasserstoff	12,5	—	13,3
Sauerstoff	5,7	—	5,1

welches mit den Analysen des Wachses übereinstimmt, welche bereits S. 512 angeführt worden sind, besonders mit denen von Gay-Lussac und Thénard.

Das *Palmwachsharz* ist farbenlos und krystallinisch, erfordert zum Schmelzen eine Temperatur über + 100°, und wird dabei bernsteingelb. Beim Abkühlen zerspringt es nach allen Richtungen. Von Alkohol wird es aufgelöst, in der Wärme aber mehr als in der Kälte. Auch ist es in Aether und flüchtigen Oelen auflöslich. Boussingault fand es zusammengesetzt aus:

	1.		2.		3.
Kohlenstoff	83,1	—	83,7	—	83,3
Wasserstoff	11,5	—	11,5	—	—
Sauerstoff	5,4	—	4,8	—	—

was dieselbe Formel gibt, welche das krystallisirte Elemiharz hat, nämlich $C^{20}H^{30}+O$.

Wachs aus der Milch des Kuhbaums wird durch Einkochung der Milch und die dadurch verursachte Gerinnung des Pflanzeneiweisses erhalten; es scheidet sich dabei in geschmolzener Form ab und lässt sich abgiessen. Es beträgt ohngefähr die Hälfte vom Gewicht der Milch. Dieses Wachs kommt dem Bienenwachs näher, als irgend ein anderes; es ist weiss, etwas in's Gelbe ziehend, ist bei +40° weich und

lässt sich kneten, schmilzt bei + 60°, wird von kochendem Alkohol aufgelöst, aus dem es beim Erkalten niederfällt, verwandelt sich mit kaustischen Alkalien leicht in Seife, und brennt in Form von Lichtern sehr gut.

Wachs aus grünen Blättern und Stengeln (Blattgrün, Chlorophyll); es wird theils aus dem Seite 465 erwähnten Coagulum durch Behandlung mit Alkohol oder Aether, theils aus dem ausgepressten Grase nach der Behandlung mit kochendheissem Wasser erhalten, indem die grüne Farbe vom Alkohol ausgezogen wird, welcher in diesem Falle zwar auch Harze aufnehmen kann. Aus der Auflösung des grünen Satzmehles in Alkohol wird es durch Vermischen mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols auf der Flüssigkeit schwimmend erhalten; nach dem Erkalten ist es noch weich, und wird erst nach einiger Zeit hart. Von der Sonne und von Chlor wird es gebleicht und auch fester. Säuren zerstören seine Farbe ebenfalls. Kaustisches Alkali verwandelt es in Seife. Es ist, ausser in Alkohol und Aether, auch in fetten und flüchtigen Oelen auflöslich. — Wenn die Pflanzen in Samen übergegangen sind, und zu trocknen und die Farbe zu verändern anfangen, verliert dieses grüne Wachs seine Farbe, wird gelb und dem Bienenwachs ähnlicher als zuvor. — Dieser Gegenstand ist inzwischen noch sehr unbedeutend untersucht, obgleich die grünfärbende Substanz im Pflanzenreich wohl eine besondere und ausführliche Untersuchung verdiente. Deshalb weichen auch die Angaben darüber so sehr von einander ab. Nach dem einen Schriftsteller wird das grüne Wachs von kochendem Wasser aufgelöst und schlägt sich beim Erkalten wieder nieder, nach einem andern ist es unauflöslich; nach dem einen wird seine Auflösung in Alkohol von Wasser gefällt, nach einem anderen nicht; nach dem einen löst es sich in kaustischem Kali mit grüner, nach dem anderen mit gelber Farbe auf, u. s. w. Die erste, hierbei sich darbietende Frage ist natürlicherweise: ob die Farbe dem Fette angehöre, oder ob sie, wie Indigo, ein besonderer, mit dem Fette verbundener Farbstoff sei; und die zweite Frage ist: ob nicht dieses mit der Farbe vereinigte Fett von ungleichen Pflanzen auch von bedeutend ungleicher chemischer Beschaffenheit sein könne, und dadurch der Umstand gerechtfertigt werde, dass es bald zu Wachs, bald zu Harz gezählt worden ist. Die

von Macaire Prinsep in Betreff dieses Gegenstandes angestellten Untersuchungen werde ich bei den grünen Pflanzenfarben anführen.

Seifenbildungs-Prozess und seine Producte.

Werden fette Oele mit kaustischem Alkali digerirt, so entsteht eine in Wasser auflösliche Verbindung, welche man Seife nennt. Dieselbe ist schon von Alters her bekannt; Plinius erwähnt ihrer schon unter dem Namen von *Sapo*, was man von dem alten germanischen Säpe ableitet; die Römer lernten ihre Bereitung von den Galliern, aber Galenus führt an, dass die Germanen eine bessere Seife machten, als jene. Als sich die Chemie mit diesem Gegenstand zu beschäftigen anfing, erklärte man, die Seife sei ganz einfach eine Verbindung von Fett und Alkali. Berthollet betrachtete die Oele oder das Fett als saure Körper, die sich mit den Basen verbänden, ihre basischen Eigenschaften neutralisirten und eine Art Salze bildeten. Scheele hatte bei der Bereitung von Bleipflaster, welches durch die Verbindung der fetten Oele mit Bleioxyd entsteht, entdeckt, dass sich dabei eine eigene zuckerartige Substanz bildete, welche er *Principium dulce oleorum* nannte, und mehrere Chemiker hatten bemerkt, dass das Oel, mit einer Salzbasis verbunden und wieder durch eine Säure abgeschieden, dadurch veränderte Eigenschaften bekommen hatte, in Alkohol auflöslicher geworden, und nun mit Salzbasen leichter in Seife zu verwandeln war. Aber was man auf diese Art wusste, war die Folge von zufälligerweise gemachten, mit Vermuthungen untermischten Beobachtungen. So glaubte man z. B., dass bei der Seifenbildung der Zutritt der Luft nothwendig sei, und dass sich dabei das Oel mit Sauerstoff vereinige. Zuletzt ist dieser Gegenstand von Chevreul untersucht und erforscht worden *). Er richtete seine Aufmerksamkeit auf eine fein zertheilte, leichte und stark perlmutterglänzende Materie, welche entsteht, wenn gewöhnliche Seife in einer grossen Menge Wassers aufgelöst wird, und die sich be-

*) *Recherches chimiques sur le corps gras d'origine animale. Paris* 1823.

sonders deutlich beim Umrühren der Auflösung im Sonnenlichte zeigt. Er schied diese Materie, die er, wegen ihres Perlmutterglanzes, Margarin nannte, ab, und fand sie bei näherer Untersuchung zusammengesetzt aus Kali oder Natron und einem eigenen Fett, welches deutlich saure Eigenschaften besass und sich leicht in warmem Alkohol auflöste. Er gab ihr daher den Namen Margarinsäure. Diese ersten Beobachtungen wurden im Jahre 1813 gemacht, und bildeten die Basis von einer Arbeit, die ihn 10 Jahre lang beschäftigte, und bei der er den Seifenbildungs-Prozess und seine Producte zum Gegenstand einer Reihe von Versuchen machte, von denen man sagen kann, dass sie die beste und am vollständigsten ausgeführte chemische Untersuchung ausmachen, welche die Chemie aufzuweisen hat. Sie ist ein Muster für jüngere Chemiker, welche sich die Erforschung irgend eines weniger bekannten Theiles der Chemie vorgesetzt haben. Chevreul entdeckte dabei nicht weniger als 8 neue Säuren, sowie mehrere vorher unbekannte Producte der Seifenbildung, und bestimmte ihre Eigenschaften und Zusammensetzung. Fast Alles, was ich hier über diesen Prozess und seine Producte anführen werde, ist seine Entdeckung und aus seiner Arbeit geschöpft.

Wenn 2 Th. Baumöl mit 1 Th. in dem doppelten Gewichte Wassers aufgelösten Hydrats von Kali oder Natron vermischt, und 24 bis 28 Stunden lang digeriren gelassen werden, während man von Zeit zu Zeit umrührt, so vereinigt sich das Oel mit dem Alkali, und man erhält eine Seife, welche auf einer Auflösung in Wasser schwimmt. Diese, an sich in Wasser auflösliche Seife scheidet sich aus einer Flüssigkeit aus, welche bis zu einem gewissen Grad der Sättigung kaustisches Alkali enthält. Diese Flüssigkeit ist hier von dem zugegossenen Wasser und dem überschüssigen kaustischen Alkali gebildet.

Wird die Seife abgenommen, von der anhängenden Lauge abgespühlt, darauf in Wasser aufgelöst und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so scheidet diese ein halb erstarrtes Fett ab, welches auf der Flüssigkeit schwimmt. Dieses Fett ist nun nicht mehr Baumöl. Es wird vollständig von kochendem Alkohol aufgelöst, und aus der Auflösung schiessen

beim Erkalten glänzende Blätter von einem Fett an, welches das Lackmuspapier röthet, und alle Charactere einer Säure hat. Durch Abdampfen der Alkoholauflösung scheidet sich noch mehr von derselben fetten Säure aus, und zuletzt gibt der Rückstand der Auflösung nach dem Abdampfen ein saures, aber flüssiges Fett. Dieses letztere ist *Oelsäure* (*Acide oleique*). Sammelt man von den Seifen der stearinreichsten Fettarten die ersten und die letzten Krystallisationen des festen sauren Fettes aus der Alkoholauflösung für sich auf, löst sie wieder auf und lässt sie einzeln krystallisiren, so erhält man Krystalle, die wohl im Aeussern einander sehr ähnlich sind, die aber eine sehr ungleiche Schmelzbarkeit haben, und dadurch eine bestimmte Verschiedenheit verrathen. Das Product von der ersten Krystallisation ist am schwersten schmelzbar und wird *Talgsäure* (*Acide stearique*, Stearinsäure), und das Product der letzteren *Margarinsäure* (*Acide margarique*) genannt. Durch die Einwirkung von Alkali auf das Fett sind also drei Säuren gebildet worden, welche hinsichtlich ihrer äusseren Verhältnisse zu dem Genus der Oele oder des Fettes gehören, die aber wegen ihrer Reactionen und ihrem Bestreben, sich mit Salzbasen zu verbinden, zugleich zu den Säuren gehören, und daher die Benennung fette Säuren bekommen haben. Durch Chevreul's Versuche ist es ausserdem erwiesen, dass sich bei der Seifenbildung weder Essigsäure noch Kohlensäure bilden.

Diese fetten Säuren sind nicht die einzigen Producte von der Seifenbildung. Sättigt man die alkalische Mutterlauge, aus der sich die Seife ausgeschieden hatte, so genau wie möglich, mit verdünnter Schwefelsäure, dampft ab, bis dass sich Salz abzusetzen anfängt, und vermischt den Rückstand mit Alkohol, so schlägt dieser schwefelsaures Kali oder Natron nieder, und hinterlässt, nach dem Filtriren und Abdampfen, einen süssen Syrup, welchen wir *Glycerin* oder *Oelzucker* (Scheele's *Principium dulce oleorum*) nennen.

Alle gewöhnlichen fetten Pflanzenöle, und aus dem Thierreich aller Talg und Schmalz, werden durch den Seifenbildungsprozess in die fetten Säuren und Glycerin umgewandelt, und die Verschiedenheit, welche, wie wir oben gesehen haben, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung statt findet, ver-

anlasst hierbei keine andere Verschiedenheit in dem Resultate der Einwirkung des Alkali's auf das Oel, als dass das Verhältniss, sowohl zwischen diesen drei fetten Säuren unter sich, als zwischen diesen und dem Glycerin, verändert wird. Diese Säuren und dieses Glycerin scheinen dabei vollkommen von gleicher Natur zu sein, aus welchem Oele sie auch erzeugt werden mögen. Chevreul fand bei der Seifenbildung aus Stearin und aus Elain, einzeln für sich *), folgende Resultate:

	Stearin.		Elain.
Margarinsäure	78,0	—	20,08
Oelsäure	18,4	—	75,92
Glycerin	8,5	—	9,80
	104,9		105,80

Daraus folgt also, dass von den leichtschmelzbaren Fettarten mehr Oelsäure und Glycerin erzeugt wird, als aus den schwerer schmelzbaren; auch bildet z. B. Leinöl, welches nicht bei — 20° erstarrt, mit kaustischem Alkali in einem weit grösseren Verhältniss Oelsäure, als irgend ein anderes Oel.

Bei dem angeführten Resultate findet man, dass die Producte der Seifenbildung von 4,9 bis 5,8 auf 100 mehr wiegen, als das angewandte Oel. Die Ursache hiervon liegt nicht darin, dass etwa Sauerstoff aus der Luft aufgenommen ist, denn die Seifenbildung geht eben so gut in vollen Gefässen und im luftleeren Raum wie in offener Luft vor sich, sondern sie beruht nur darauf, dass sowohl die fetten Säuren, als das Glycerin, in dem Augenblick ihrer Bildung, sich mit einer Portion Wasser chemisch verbinden, welches nicht anders, als durch Verbindung derselben mit einem anderen oxydirten Körper, von ihnen getrennt werden kann. Als Chevreul auf der einen Seite die Zusammensetzung des in Seife verwandelten Fettes, und auf der anderen die Zusammensetzung der erhaltenen Quantitäten von fetten Säuren und Glycerin verglich, fand er, dass der Kohlenstoffgehalt in

*) Diese Versuche wurden mit Stearin und Elain aus Menschenfett angestellt, sind aber nichts desto weniger als Beispiele auf vegetabilisches Fett, welches ganz analoge Resultate gibt, anwendbar.

beiden gleich, dagegen aber ein Zuschuss von Sauerstoff und Wasserstoff in dem gegenseitigen Verhältniss entstanden war, worin sie im Wasser enthalten sind, woraus also hervorgeht, dass dieser Gewichtzuschuss in nichts Anderem besteht, als in dem chemisch gebundenen Wasser der Producte von der Seifenbildung, dessen Menge in fetten Säuren sich genau durch Versuche bestimmen lässt, was aber bei dem Glycerin nicht möglich war.

Aber einige Arten fetten Oeles sind so zusammengesetzt, dass sie, ausser den nun erwähnten Producten der Seifenbildung, noch andere hervorbringen, welche dann gewöhnlich eine andere Art fetter, aber flüchtiger Säuren sind, die sich zu den zuvor erwähnten fetten Säuren ohngefähr wie die flüchtigen Oele zu den fetten verhalten. Diese Arten von Fett finden sich vorzugsweise im Thierreich, wo die Butter ein höchst merkwürdiges Beispiel davon darbietet. Sie kommen aber auch im Pflanzenreich vor, wo die mit Aether aus dem Sabadillsamen, sowie aus dem Samen von *Croton Tiglium* ausgezogenen Oele, wie ich weiter unten zeigen werde, Beispiele davon geben, deren Anzahl sich gewiss noch mit der Zeit vermehren wird. — Auch das Ricinusöl bildet bei der Verseifung andere Säuren, als die übrigen Oele. Nach Bussy und Lecanu entstehen dabei 3 Säuren, von denen zwei flüssig sind, und die dritte fest und in Alkohol weniger leicht-auflöslich ist, als die Talgsäure und die Margarinsäure.

Noch andere Fettarten sind so zusammengesetzt, dass sie nicht in Seife verwandelt werden können, und also nicht von den Alkalien angegriffen werden. Auch hiervon finden sich mehr im Thierreich als im Pflanzenreich, in welchem letzteren das durch Alkohol aus dem Senföl ausgezogene krystallisirende Fett ein Beispiel hiervon gibt.

Hinsichtlich des ungleichen Vermögens der einzelnen Basen, aus Oelen Seife zu bilden, übertreffen Kali und Natron die übrigen sehr bedeutend, und mit diesen Basen geht die Seifenbildung viel rascher, als mit den übrigen vor sich. Die dazu erforderliche Quantität ist gerade dieselbe, welche eben zur richtigen Neutralisation der aus den Bestandtheilen der Oele erzeugten fetten Säuren nothwendig ist, sie ist nach der ungleichen Zusammensetzung der Oele etwas veränderlich, jedoch nur in dem Verhältnisse, dass man sie zwischen

15 und 30 Proc. vom Gewicht des Fettes Kali und 10 bis 14 Proc. Natron, beide in wasserfreiem Zustand gerechnet, bestimmen kann. Will man ein Oel in Seife verwandeln, so setzt man gewöhnlich etwas mehr kaustisches Alkali zu, als zur Seifenbildung erforderlich ist, weil, nachdem diese vor sich gegangen ist, die neugebildete Seife bei einem gewissen Concentrationsgrad der Flüssigkeit sich von der Mutterlauge abscheidet und davon weggenommen werden kann. Wendet man dagegen die eben erforderliche Menge an, so bildet sich die Verbindung langsamer und bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst.

Kocht man ein fettes Oel lange mit nur der halben, zur Seifenbildung nöthigen, Quantität Basis, so wird zuletzt, wenn die Masse einen gewissen Grad von Concentration erlangt hat, alles Oel aufgelöst. Diese Masse ist nun eine emulsionsartige Auflösung, welche die eine Hälfte des angewendeten, noch nicht veränderten Oeles in der Seife von der andern Hälfte aufgelöst enthält. Sie wird *beim Erkalten* unklar, und ist in kochendem Alkohol fast vollkommen auflöslich. Wird sie mit Wasser verdünnt und gekocht, so scheidet sich ein weisses Fett aus, welches das unzersetzte Oel ist, innig mit einer Portion zweifach margarinsauren Alkali's vermischt, welche letztere mittelst kochenden Alkohol's aus dem Oele ausgezogen werden können.

Das Ammoniak besitzt ein weit schwächeres Vermögen, Seife zu bilden; ich erwähnte, dass es mit dem Oel eine Art von Verbindung eingeht, im Aeusseren ähnlich einer dicken Milch, woraus aber das Oel, sowohl durch Verdunstung des Alkali's in offener Luft, als durch Säuren, unverändert abgeschieden wird. Indessen wenn dieses Gemische lange, d. h. mehrere Monate, in verschlossenen Gefässen stehen bleibt, so wird endlich durch die Einwirkung des Alkali's das Fett in eine wirkliche Ammoniakseife umgewandelt.

Die Hydrate von Baryterde, Strontianerde und Kalkerde verwandeln das Oel im Kochen sehr leicht in Seife, und die mit den fetten Säuren gebildete Verbindung, welche in Wasser unauflöslich ist, schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit, während das Glycerin mit dem Ueberschuss von Hydrat in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Das Hydrat der Talkerde, mit dem gleichen Gewichte fetten Oeles in Wasser gekocht, vermischt sich so innig mit dem Oel, dass sie auf keine andere Art, als durch Zusatz einer Säure, welche die Erde auflöst, von einander getrennt werden können. Diese innige Vermischung gleicht in etwas der emulsionsartigen Verbindung des Ammoniaks mit den Oelen. Wird das Gemische einige Zeit lang anhaltend gekocht, so tritt auch hier Seifenbildung ein, und man bekommt eine Talkerdeseife, schwimmend auf einer gelben, bitter schmeckenden Flüssigkeit, welche Glycerin und eine Portion ölsaurer Talkerde, wovon sie ihren bitteren Geschmack hat, sowie einen gelben Farbstoff enthält. Wasserfreie reine Talkerde wirkt nicht auf das Oel.

Die Hydrate der eigentlichen Erden verwandeln das Oel nicht in Seife.

Unter den Metalloxyden haben Zinkoxyd und Bleioxyd die Eigenschaft, unauflösliche Seifenarten mit den Oelen zu bilden, wenn sie mit diesen und Wasser gekocht werden. Das Kupferoxyd besitzt diese Eigenschaft nicht. Mit den übrigen ist es zwar noch nicht untersucht, aber es ist auch wenig wahrscheinlich, dass andere, als Eisenoxydul- und Manganoxydulhydrat, diese Eigenschaft haben sollten. Letztere würden natürlicherweise nur bei völliger Abhaltung der Luft diese Wirkung hervorbringen können.

Kohlensaure feuerbeständige Alkalien, selbst in Form von zweifach kohlensauren, verwandeln die Oele langsam und bei anhaltendem Kochen in Seife. Diese Seifenbildung geht jedoch zu langsam und zu unvollständig vor sich, als dass sie beim Seifensieden im Grossen in Betracht käme. Sie gründet sich darauf, dass das zweifach kohlensaure Alkali durch's Kochen zersetzt wird, und das gewöhnliche kohlensaure Alkali anfangs das Oel zu einer emulsionsartigen Auflösung aufnimmt, sich aber nachher durch Seifenbildung nach und nach zur Hälfte in Seife und zur Hälfte in zweifach kohlensaures Salz verwandelt, das wiederum während des Kochens unaufhörlich zersetzt wird. Selbst kohlensaures Ammoniak verwandelt mit der Länge der Zeit eine Portion Oel in Seife.

Auch Borax und die entsprechende Verbindung der Borsäure mit Kali verwandeln, durch anhaltendes Kochen, eine

Portion fettes Oel in Seife, während das Salz zu vierfach borsaurem wird.

Was den inneren Vorgang betrifft, der bei der Verseifung statt findet, so hat man verschiedene Erklärungsarten dafür aufgestellt. Es ist klar, dass die eigentliche Constitution der Zusammensetzung der Oele bei dieser Erklärung von höchst wesentlichem Einfluss ist. Man kann sich nämlich vorstellen, dass die fetten Oele zu betrachten sind, nicht als die Oxyde von einem zusammengesetzten Radical, sondern als schon gebildete Verbindungen des Oelzuckers oder Glycerins mit denjenigen fetten Säuren, mit denen man die Alkalien nach beendigter Verseifung verbunden findet. Diese Verbindung von Säuren mit Glycerin würde dann analog mit den Verbindungen sein, welche wir später unter dem Namen von Aetherarten kennen lernen werden, und welche, gleichwie die Oele, nicht anders zersetzt werden, als durch die lange fortgesetzte Einwirkung von starken Salzbasen, wobei die letzteren dann mit ihrer Säure sich vereinigt und bald Aether, bald Alkohol (d. h. Aether, welcher 1 Atom Wasser aufgenommen hat) in Freiheit setzt. Eine solche Analogie in der Zusammensetzung zwischen Oelen und Aetherarten bietet gewiss eine leichte Vorstellungsweise dar, wie die Verseifung durch die Einwirkung der Alkalien erfolgt; verfolgen wir sie aber in ihren Einzelheiten, so zeigen sich Abweichungen, deren Bedeutung wir noch nicht recht beurtheilen können. Der Aether, welcher sich mit Säuren zu zusammengesetzten Aetherarten vereinigt, hat selbst die Hauptcharactere dieser Aetherarten, welche mit wenigen Ausnahmen dadurch immer wieder als Aetherarten erkennbar sind. Dagegen haben die fetten Oele nicht die geringste Analogie in ihren Eigenschaften mit dem Glycerin. Der Aether bildet mit den meisten Säuren Verbindungen. Aber es ist nicht bekannt, dass das Glycerin mit anderen, als mit fetten Säuren verbunden, vorkommt, und von diesen ist es auch nicht mit Zuverlässigkeit bekannt, dass eine der fetten Säuren die andere substituiren und ein Oel auf diese Weise in ein anderes verwandelt werden könne. Nimmt man hierzu noch die grossen Unterschiede in den Eigenschaften und der Zusammensetzung der von der Natur gelieferten Oele, sowie die geringe Verschiedenheit, welche denkbar wäre, wenn die

Oele nichts anderes wären, als Gemische, die aus verschiedenen relativen Verhältnissen einer Art neutraler Verbindungen des Glycerins mit einer geringen Anzahl von fetten Säuren hervorgingen, so sieht man leicht, dass nach dieser Ansicht von der Zusammensetzung der Oele die grosse Anzahl der verschiedenen fetten Oele ganz unmöglich begriffen werden kann. Haben dagegen die Oele eine andere ursprüngliche Zusammensetzung, die bei allen derselben darin übereinstimmt, dass sie durch Alkalien und Salzbasen, theils durch katalytischen Einfluss, theils vermöge ihrer Affinität, einer Umsetzung in Glycerin und fette Säuren fähig ist, so kann, mit übrigens grösserer oder geringerer Uebereinstimmung in der Anzahl der Atome der Elemente, die Verschiedenheit der Ordnung, in welcher die Atome zusammengepaart sind, (welche, wenn sie zwischen den Atomen der Elemente statt findet, viel mannigfaltiger ist, als wenn sie nur zwei oder drei zusammengesetzte Atome betrifft), die Verschiedenheiten der Oele in Rücksicht des Ansehens, Geschmacks, Löslichkeit, Einwirkung auf die Luft u. s. w. erklären.

Als ein Einwurf gegen die mit den Aetherarten analoge Zusammensetzung der Oele dürfte auch noch der Umstand zu betrachten sein, dass, wenn die Oele z. B. durch Schwefelsäure zersetzt werden, zwar eine Verbindung des Glycerins mit Schwefelsäure entsteht und, wenn Wasser hinzukommt, fette Säuren abgeschieden werden, diese fetten Säuren aber nicht identisch mit denen sind, welche durch Einwirkung von Alkalien daraus hervorgebracht werden; demzufolge es also den Anschein hat, als wäre die Umsetzung der Bestandtheile der Oele, die durch Säuren bewirkt wird, nicht von gleicher Art, wie die, welche durch Alkalien hervorgebracht wird. Es würde immer von grossem Interesse sein, die Umstände zu sammeln und zu vergleichen, welche für und gegen diese Ansicht über die Zusammensetzung der Oele sprechen. Aber eine Hauptsache bleibt es vor der Hand, die eine oder die andere Ansicht nicht eher definitiv zu verwerfen oder anzunehmen, als bis zu Gunsten der einen die Gründe entschieden sind.

Ich komme nun zur Beschreibung der einzelnen Producte der Seifenbildung.

A. Eigentliche fette Säuren, d. h. solche, welche bei der Destillation mit Wasser nicht mit übergehen.

α) Talgsäure (Stearinsäure).

Obgleich es von dieser Säure noch nicht erwiesen ist, dass sie ein Product der Seifenbildung von fetten Pflanzenölen sei, da noch keine Versuche hierüber angestellt sind, so hat man doch Ursache sie darunter zu vermuthen, und wäre dies auch vielleicht nicht der Fall, so würde es doch eine einfachere und leichtere Auffassung der Lehre von den fetten Säuren und dem Seifenbildungs-Prozess erfordern, sie zusammen an einer Stelle abzuhandeln. Chevreul stellte sie aus Hammeltalg, Schweineschmalz u. s. w. dar; da aber die Producte der Seifenbildung mit thierischem Fett hinsichtlich ihrer Qualität dieselben wie die von fetten Pflanzenölen sind, so darf man die Talgsäure in der Seife z. B. vom Stearin des Baumöls, der Cacaobutter erwarten. Zur Bereitung der Talgsäure wendet man am besten eine Seife aus Hammeltalg und Kali an. Ein Theil von solcher Seife wird in 6 Th. warmen Wassers aufgelöst, hierzu dann 40 bis 45 Th. kalten Wassers zugemischt, und das Ganze nun an einem zwischen + 12° und 15° warmen Orte stehen gelassen. Dabei setzt sich eine perlmutterglänzende Materie ab, die aus einem Gemenge von zweifach-talgsaurem und margarinsaurem Kali besteht. Sie wird auf's Filtrum genommen und gewaschen. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird abgedampft und mit etwas freier Säure vermischt, so dass das in der Flüssigkeit durch die Fällung der zweifach-talg- und margarinsauren Salze frei gewordene Kali gerade gesättigt wird. Man verdünnt sie hierauf wieder mit Wasser, wobei sie noch mehr zweifach-talg- und margarinsaures Salz gibt. Durch vorsichtiges Wiederholen dieser Operation gelangt man endlich dahin, dass die Auflösung nur ölsaures Alkali enthält. — Die niedergeschlagenen, ausgewaschenen Salze werden getrocknet und in Alkohol von 0,82 aufgelöst, wozu ohngefähr das 20- bis 24fache Gewicht Alkohols nöthig ist. Beim Erkalten scheiden sie sich wieder aus dem Alkohol ab, der nur ein wenig zweifach-ölsaures und margarinsaures

Kali aufgelöst enthält, welches letztere durch Abdampfung der Auflösung zu einem geringeren Volum gewonnen wird. Die zweifach talg- und margarinsauren Salze werden wieder in kochendheissem Alkohol aufgelöst und anschiessen gelassen; es bleibt dabei jedesmal immer mehr margarinsaures Alkali im Alkohol aufgelöst, und das Angeschossene besteht zuletzt nur aus zweifach talgsaurem Kali. Eine Probe, dass man diesen Punkt erreicht hat, ist, dass wenn man eine kleine Menge vom Salz im Kochen durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und nach dem Erkalten bis zu + 50° in ein Gefäss mit Wasser bringt, welches allmälig erhitzt wird, die fette Säure nicht eher schmilzt, als bis das Wasser + 70° warm geworden ist. Schmilzt sie eher, so enthält sie noch Margarinsäure, und das Salz muss dann noch weiter in Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt werden. — Nachdem man reines talgsaures Kali gewonnen hat, zersetzt man es durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser, lässt die Talgsäure dann erstarren, sammelt sie, und wäscht sie durch Umschmelzen in reinem Wasser von anhängender Chlorwasserstoffsäure aus.

Nach Gusserow's Angabe kann man die durch Zersetzung einer Talgseife mit Salzsäure abgeschiedenen fetten Säuren auf folgende Weise von einander trennen: Nachdem man sie vom anhängenden Wasser befreit hat, vermischt man sie, bei + 15° bis 18° Temperatur, mit dem 6fachen Gewicht Alkohols von 0,833, schüttelt von Zeit zu Zeit um, und scheidet nach Verlauf von drei Tagen den ungelösten Rückstand ab. Die Auflösung enthält fast nur Oelsäure. Man lässt den Rückstand zum zweiten Mal mit dem 4fachen Gewicht Alkohols maceriren, giesst die Auflösung ab, und presst den Rückstand aus. Hierauf löst man ihn in dem 12fachen Volume siedenden Alkohols auf, setzt die Auflösung einer künstlichen Kälte aus und filtrirt. Beim Erkalten setzt sich anfangs nur Talgsäure ab, dann kommt ein Gemenge von dieser mit Margarinsäure, und zuletzt nur Margarinsäure. Hält man also vier Filtra bereit, und filtrirt die Auflösung, nachdem sich etwa ¼ des Aufgelösten abgesetzt hat, so bekommt man auf dem Filtrum nur Talgsäure, die folgenden ²/₄ sind ein Gemenge von dieser mit Margarinsäure, und das letzte ¼, welches man auf das vierte Filtrum bringt,

ist reine Margarinsäure. Das Gemenge der beiden Säuren wird nachher von Neuem so behandelt. — Nach Josse erhält man die Talgsäure am leichtesten, wenn man Seife aus Hammeltalg mit Schwefelsäure fällt, den Niederschlag mit Wasser auswäscht, trocknet und mit Alkohol von 0,83 spec. Gewichts auskocht, welcher die Talgsäure zurücklässt, die man nachher in kochendem wasserfreiem Alkohol auflösen und daraus krystallisirt erhalten kann. . .

Die Talgsäure kann nicht in isolirter Gestalt dargestellt werden. Die auf diese Weise erhaltene Säure ist wasserhaltig. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch. In der Wärme geschmolzen, erstarrt sie bei + 70° zu Gruppen von glänzenden, weissen, in einander verwebten Nadeln. Nach Lecanu, der später Untersuchungen über die Talgsäure anstellte, ist ihr Schmelzpunkt nicht höher als + 64°. Sie ist unauflöslich in Wasser, löst sich aber in kochendem wasserfreien Alkohol in allen Proportionen auf; *gleiche Theile* Säure und kochendheisser Alkohol schiessen, *beim Erkalten* bis zu + 50°, in glänzenden Schuppen an, und bei + 45° gesteht die Auflösung gänzlich. Aus einer verdünnteren Auflösung in Alkohol schiesst sie in grossen, glänzenden, weissen Schuppen an. Sie wird von gleichen Theilen kochendheissen Aethers von 0,727 aufgelöst, und krystallisirt beim Erkalten in schönen perlmutterglänzenden Blättern. Im luftleeren Raum kann sie unverändert überdestillirt werden, enthält aber das Gefäss atmosphärische Luft, so wird sie einem sehr geringen Theile nach bei der Destillation zersetzt, das meiste geht unverändert, aber bräunlich und mit Spuren von brenzlichem Oel vermischt, über. In offener Luft erhitzt, brennt sie wie Wachs.

Das Verhalten der Talgsäure, und der fetten Säuren im Allgemeinen, zu Schwefel und Phosphor ist unbekannt. Mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt sie sich leicht und die Verbindung kann krystallisirt erhalten werden. Sie wird von Wasser gefällt. Bei höherer Temperatur zersetzen sie sich einander. Salpetersäure greift die Talgsäure in der Kälte nicht an, aber in der Wärme löst sie dieselbe allmälig unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas und Bildung einer eigenen Säure, auf welche ich bei Abhandlung der Einwirkung der Salpetersäure auf Pflanzenstoffe zurückkommen werde.

Die

Die wasserhaltige Talgsäure besteht aus 96,6 Proc. Säure und 3,4 Proc. Wasser, welches durch Vereinigung der Säure mit Bleioxyd abgeschieden werden kann. Die wasserfreie Säure besteht aus:

	Nach d. Versuchen.		Atome.		Nach d. Rechnung
Kohlenstoff	80,145	—	70	—	79,963
Wasserstoff	12.478	—	134	—	12,574
Sauerstoff	7,377	—	5	—	7,63

Ihr Atom $=\bar{St}$, wiegt 6699,5, und ihre Sättigungscapacität ist 2,99, d. h. in ihren neutralen Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Base wie 5:2, und sie steht daher mit Phosphorsäure und Arseniksäure in gleicher Categorie.

Die *talgsauren Salze* können durch Verbindung der Talgsäure mit Salzbasen, und zwar die auflöslichen unmittelbar, und die unauflöslichen durch doppelte Zersetzung hervorgebracht werden. Die Talgsäure treibt im Kochen die Kohlensäure aus, aber bevor dies z. B. mit kohlensaurem Kali geschieht, löst sich zuerst eine Portion Talgsäure in der Flüssigkeit auf. Dies gründet sich darauf, dass die Talgsäure das Salz zuerst in zweifach-kohlensaures verwandelt und dieses sich nachher beim Kochen zersetzt.

Talgsaures Kali. a) Neutrales, $\dot{K}\bar{St}$, wird erhalten durch Digestion der Säure mit einer Auflösung von gleich viel Kalihydrat in 20 Th. Wassers. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzt sich das neutrale Salz in Körnern ab, und in der Flüssigkeit bleibt freies Kali. Man scheidet das Salz ab, presst davon die Mutterlauge gut aus, und löst es hierauf in dem 15- bis 21fachen Gewichte kochenden Alkohols von 0,821 auf. Beim Erkalten schiesst das Salz in kleinen, weissen, glänzenden Krystallschuppen an. Es fühlt sich weich an und schmeckt schwach alkalisch. Es verändert sich nicht in der Luft und schmilzt nicht bei +100°. Mit 10 Th. kalten Wassers vermischt, schwillt es allmälig zu einer schleimigen Masse auf, welche bei +99° zu einer klaren, nach dem Erkalten wieder schleimig werdenden Flüssigkeit zergeht. Dies rührt davon her, dass das Wasser das Salz zersetzt und zweifach-talgsaures Kali abscheidet; ist aber die Menge des Wassers geringer, d. h. übersteigt sie nicht das 10- bis 50fache Gewicht des Salzes, so kann es

durch Kochen darin aufgelöst werden, aber beim Erkalten zersetzt es sich wieder. Wird 1 Th. neutrales, in 20 Th. kochenden Wassers aufgelöstes Salz mit 1000 Th. kalten Wassers oder darüber vermischt, so fällt eine in der Flüssigkeit perlmutterglänzende Materie nieder, welche beim Aufsammeln diesen Glanz verliert und fast nur zweifach-talgsaures Kali ist. Eine gleiche Zersetzung erleidet das Salz beim Auflösen in Alkohol und Vermischen mit grossen Mengen Wassers, oder beim Uebergiessen des krystallisirten Salzes mit 3000 bis 5000 Th. kalten Wassers; es wird dann nicht schleimig, sondern hinterlässt das saure Salz in Gestalt der Krystallschuppen des neutralen. In allen diesen Fällen nimmt das Wasser nur Kali mit unbedeutenden Spuren von Talgsäure auf. Es ist in 6⅔ Th. kochenden wasserfreien Alkohols auflöslich. Bei + 66° bedarf es 10 Th. Alkohols von 0,821, bei + 55° wird die Auflösung unklar, und bei + 38° gesteht sie. 100 Th. kalten Alkohols dagegen lösen nicht mehr als 0,432 Th. Salz auf. Von Aether wird es, selbst *im Kochen*, sehr unbedeutend aufgelöst; 100 Th. kochenden Aethers nehmen nicht 0,16 Th. Salz auf, und er trübt sich nicht beim Erkalten. Das Aufgenommene ist zweifach-talgsaures Kali, und das Unaufgelöste enthält einen Ueberschuss vom Alkali. Wasser und Aether zersetzen also das Salz auf entgegengesetzte Weise; ersteres nimmt daraus eine Portion Base, und letzterer eine Portion Säure auf. Alkohol dagegen verändert seine Neutralität nicht auf bemerkenswerthe Art.

b) Zweifach-talgsaures Kali, $\dot{K}\,\overline{St}^2$, wird, wie schon gezeigt wurde, dadurch erhalten, dass man das neutrale Salz durch Vermischung mit 1000 Th. Wassers oder darüber zersetzt. Es wird ausgepresst, getrocknet und in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus es beim Erkalten in kleinen, silberglänzenden, geruchlosen, sich zart anfühlenden Schuppen anschiesst. Dieses Salz schmilzt nicht bei 100°. Es besteht aus 1 Atom neutralem Salz, verbunden mit 1 Atom wasserhaltiger Säure, und kann von diesem Wasser nicht anders, als durch Zusatz einer anderen Base befreit werden. Man kann es also als ein Doppelsalz mit Kali und Wasser zu Basen betrachten. Dieses Salz wird nicht von kaltem Wasser verändert, wird es aber mit 1000 Th. Wassers gekocht, so entsteht eine milchige, unklare Flüssigkeit, welche aus einer

Portion aufgelöstem neutralen, und einer Portion aufgeschwemmten noch saureren Salzes besteht. Diese Auflösung wird zwischen + 75° und 72° weniger unklar, fast halbdurchsichtig, fängt aber bei + 67° wieder an sich zu trüben, was bis zu + 24°, dem Maximum der Trübung, fortfährt. Kochendheiss filtrirt, lässt die Auflösung das noch saurere Salz auf dem Filtrum zurück, welches bei erneuerten Kochungen mit Wasser zuletzt ein *vierfach-talgsaures Kali* zurücklässt. (Dieses bildet dann einen, im kochendheissen Wasser schmelzenden, ölartigen Körper, der beim Erkalten erstarrt, in kaltem Wasser stark aufschwillt, und der, in kochendem Alkohol aufgelöst, zweifach-talgsaures Kali, mit Hinterlassung von freier Talgsäure, in der Auflösung absetzt.) 100 Th. wasserfreien Alkohols lösen im Kochen 27 Th. zweifach-talgsauren Kalis auf, behalten aber bei + 24° nicht mehr als 0,36 Th. aufgelöst, wobei diese Portion, durch die Neigung des Alkohols, das Salz in neutrales zu verwandeln und die Talgsäure aufgelöst zu behalten, etwas mehr Talgsäure enthält, als das herauskrystallisirende. Eine Auflösung von zweifach-talgsaurem Kali in Alkohol reagirt nicht auf Hämatin (den Farbstoff aus dem Campeschenholz), wird aber eine damit gefärbte Alkoholauflösung mit Wasser vermischt, so entsteht ein Niederschlag, welcher viel vierfach-talgsaures Kali eingemengt enthält; und die Flüssigkeit zeigt deutliche alkalische Reaction. Löst man das Salz in einem schwächeren, kochendheissen Spiritus auf, und vermischt diese Auflösung tropfenweise mit einer blauen Infusion von Lackmus, so röthet sich die Farbe des letzteren durch den Ueberschuss von Säure im Salze. Wird darauf die Flüssigkeit mit viel Wasser vermischt, so wird die Farbe wieder blau, indem sich das saure talgsaure Salz niederschlägt, und gewöhnlich freies Alkali in der Flüssigkeit lässt. Ist dagegen das talgsaure Salz in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, so wird er durch die ersten zugesetzten Tropfen von Lackmusinfusion nicht roth, weil der concentrirte Alkohol die Einwirkung des zweifach-talgsauren Salzes auf die mit der Farbe vom Lackmus verbundene Base zu verhindern scheint. Nach einem gewissen Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit, ohne gefällt zu werden, rothblau, und von noch mehr wird sie gefällt und wird blau. Aether, mit zweifach-talgsaurem Kali gekocht, zieht

Talgsäure mit höchst unbedeutenden Spuren vom Kalisalz aus, und verwandelt das Salz zuletzt in neutrales.

Talgsaures Natron. a) Neutrales, $\dot{\mathrm{Na}}\,\overline{\mathrm{St}}$, wird eben so wie das Kalisalz dargestellt. Nach der Auflösung in 25 Th. kochenden Alkohols, gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse, die sich gleich nachher in kleine, glänzende, halbdurchsichtige Blätter bildende Krystalle verwandelt, die anfangs geschmacklos zu sein scheinen, nachher aber alkalisch schmecken. Von der Luft wird es nicht verändert, bei höherer Temperatur schmilzt es, und wird von kaltem Wasser nur sehr langsam und unbedeutend angegriffen. In 10 Th. kochendheissen Wassers löst es sich zu einer dicken, halbdurchsichtigen Masse auf, die bei + 62° erstarrt und undurchsichtig wird. Mit 10 Th. kochendheissen vermischt, löst sie sich auf und kann filtrirt werden. Wird die Auflösung dann mit 2000 Th. Wassers vermischt, so schlägt sich zweifach-talgsaures Natron nieder, und das Wasser behält nur Natron aufgelöst. 1 Th. talgsaures Natron wird von 20 Th. kochenden Alkohols von 0,821 aufgelöst, die Auflösung fängt bei + 71° bis 69° an unklar zu werden, gesteht dann und gibt zuletzt vorzüglich glänzende Krystalle. 100 Th. Alkohol können bei + 10° nicht mehr als 0,2 Th. talgsaures Natron aufgelöst behalten. Aether mit 1/100 seines Gewichts Salz gekocht, wird beim Erkalten etwas unklar, hat aber, auf 100 Th., nicht mehr als 0,15 Th. Salz aufgenommen, welches Ueberschuss an Säure enthält. *b) Zweifach-talgsaures Natron*, $\dot{\mathrm{Na}}\,\overline{\mathrm{St}}^2$, auf die erwähnte Art bereitet, wird durch Auflösung in kochendheissem Alkohol krystallisirt erhalten. Es ist leichter schmelzbar, als das neutrale Salz, ist in Wasser unauflöslich und in Alkohol leicht auflöslich.

Talgsaures Ammoniak entsteht, wenn man Talgsäure einer Atmosphäre von Ammoniakgas so lange ausgesetzt lässt, als noch Gas absorbirt wird. Das Salz ist weiss, fast geruchlos, alkalisch schmeckend, in einer Atmosphäre von Ammoniakgas sublimirbar, wobei während der Sublimation eine Portion Ammoniakgas entwickelt, aber beim Erkalten wieder aufgenommen wird. In Luft enthaltenden Gefässen destillirt, gibt es zuerst Ammoniak, und hierauf ein brenzliches

saures talgsaures Ammoniaksalz. In heissem, freies Ammoniak enthaltendem Wasser löst es sich auf, und setzt beim Erkalten glänzende Schuppen, wahrscheinlich von zweifach-talgsaurem Ammoniak ab.

Talgsaure Baryterde, *Strontianerde* und *Kalkerde* erhält man am besten durch doppelte Zersetzung mittelst einer kochendheissen Auflösung vom Kalisalz und den ebenfalls kochendheissen Auflösungen irgend eines neutralen Salzes von diesen Erden. Sie bilden unauflösliche, geschmack- und geruchlose, weisse Pulver, welche beim stärkeren Erhitzen schmelzen.

Talgsaures Bleioxyd. 1. *Zweifach*, $\dot{P}b\,\overline{\overline{S}}t^2$. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Talgsäure mit 21 Th. gepulvertem Bleioxyd. Die Säure verliert dabei nur die Hälfte ihres Wassers. Die Verbindung ist weiss, opalartig und durchscheinend, so lange sie flüssig ist; im festen Zustand ist sie graulichweiss und im Bruche strahlig; schmilzt bei ohngefähr + 100°; bedarf zur Auflösung mehr als 60 Th. siedenden Alkohols von 0,823; die Auflösung reagirt sauer und enthält fast immer überschüssige Säure, während weisses, pulverförmiges neutrales Salz ungelöst bleibt. Aether von 0,737 entzieht dem Salz ein wenig Säure. In der Wärme löst es sich vollständig und nach allen Proportionen in Terpenthinöl; beim Erkalten wird die gesättigte Lösung gallertartig.

2. *Neutrales*, $\dot{P}b\,\overline{\overline{S}}t$, wird durch Zusammenschmelzen von 42 Th. Bleioxyd mit 100 Th. Talgsäure erhalten, wobei die Säure ihren ganzen Wassergehalt verliert. Die geschmolzene Masse ist durchsichtig und opalisirend; nach dem Erstarren ist sie weiss, ohne die geringste Anzeige von Krystallisation. Schmilzt bei ohngefähr 150° und erstarrt vollständig bei 125°. Alkohol von 0,823 löst im Sieden nur 1/80 auf, und die Auflösung trübt sich, sobald sie zu sieden aufhört. Unlöslich in Aether. In Terpenthinöl nach allen Proportionen löslich; beim Erkalten gelatinirt die gesättigte Auflösung.

3. *Basisches.* Mit mehr als 0,42 Th. Bleioxyd zusammengeschmolzen, löst die Talgsäure den Ueberschuss Basis nicht auf. Fällt man aber ein talgsaures Alkali mit basischem

essigsauren Bleioxyd, so entsteht eine basische Verbindung. Sie ist weiss, pulverförmig, leicht schmelzbar, wird dabei durchsichtig und bleibt es auch nach dem Erstarren.

Andere talgsaure Salze sind noch nicht untersucht.

β) *Margarinsäure.*

Die Margarinsäure wird auf folgende Art erhalten: 1 Th. Baumölseife, am besten mit Kali zur Basis, wird scharf getrocknet und 24 Stunden lang mit 2 Th. kalten Alkohols macerirt. Dabei löst sich das ölsaure Kali im Alkohol auf, und das margarinsaure bleibt unaufgelöst, welches mit kaltem Alkohol gut ausgewaschen und dann in 200 Th. kochendem aufgelöst wird. Beim Erkalten schiesst das margarinsaure Alkali, noch mit einer kleinen Menge ölsaurem verunreinigt, an. Man löst es wieder in Alkohol auf, und lässt es noch einmal krystallisiren. Man zersetzt dann eine Portion davon mit Chlorwasserstoffsäure, und wenn die dadurch abgeschiedene Säure nicht eher als bei + 60° schmilzt, so ist das margarinsaure Salz rein. Schmilzt sie eher, so enthält sie noch Oelsäure, und das Salz muss daher wieder aufgelöst und umkrystallisirt werden. Josse schreibt vor, die fetten Säuren mit Schwefelsäure zu fällen, den Niederschlag in kochendem Alkohol von 0,83, den man nach und nach in kleinen Portionen anwendet, aufzulösen, und hierauf die Lösungen bis zum oder unter den Gefrierpunkt abzukühlen, wobei die Margarinsäure niederfällt und die Oelsäure allein in der Lösung zurück bleibt. Die Margarinsäure kann noch einmal wieder aufgelöst und in der Kälte gefällt, oder auch nur mit abgekühltem Alkohol von 0,833, welcher daraus die Oelsäure aufnimmt, gewaschen werden. — Wenn man, nach der Angabe von Gusserow, den durch Zersetzung von Baumöl-Seife mit neutralem essigsauren Bleioxyd erhaltenen Niederschlag, nach dem Auswaschen und Trocknen, mit kaltem Aether auszieht, so wird das ölsaure Bleioxyd aufgelöst, während das margarinsaure ungelöst bleibt. Die so geschiedenen Salze zersetzt man nachher im Sieden mit Chlorwasserstoffsäure. Die Trennung beider Säuren ist auch in dieser Weise so vollständig, dass man aus einer aus bekannten Mengen derselben zusammengesetzten Seife sie bei der Zersetzung der letzteren auf diese Weise wieder in ihrer

richtigen Quantität erhalten kann. Die so dargestellte Margarinsäure erstarrt zwischen 58°,75 und 80°; Gusserow erhielt keine leichter schmelzbare. Die Differenz zwischen dieser und Chevreul's Angabe kann möglicherweise auf Abweichungen in der Thermometer-Scale beruhen. Man erhält das margarinsaure Alkali auch durch Behandlung der Seife mit Wasser, so wie bei der Talgsäure erwähnt wurde, wobei sich zweifach-margarinsaures Kali niederschlägt, das man hierauf mit Alkohol behandelt und so lange umkrystallisirt, bis dass eine Portion daraus abgeschiedener Säure nicht früher als bei + 60° schmilzt.

Man zersetzt das reine margarinsaure Salz im Kochen mit Chlorwasserstoffsäure, wodurch sich die Margarinsäure in Gestalt eines Oeles abscheidet. Man lässt sie erstarren, wäscht die saure Mutterlauge ab, schmilzt die Säure noch einmal in reinem Wasser, löst sie in kochendheissem Alkohol auf, und lässt die Auflösung langsam erkalten, wobei die Säure in Krystallen anschiesst. Diese Säure ist in ihren Verhältnissen der Talgsäure vollkommen ähnlich, von der sie sich nur durch ihre leichtere Schmelzbarkeit und durch ihre kleineren, dichter verwebten und weniger glänzenden Krystalle unterscheidet. Sie ist in Wasser unauflöslich, in Alkohol und in Aether sehr leicht auflöslich; sie röthet das Lackmuspapier und zersetzt mit Hülfe von Wärme die kohlensauren Alkalien. Sie kann überdestillirt werden, wird aber bei Zutritt der Luft gelblich und schwach brenzlich.

Die Margarinsäure kann nicht in isolirter Form erhalten werden, sondern die auf die erwähnte Art bereitete ist wasserhaltig, und besteht aus 96,6 Proc. Säure und 3,4 Proc. Wasser, welches durch Bleioxyd ausgetrieben werden kann.

Die wasserfreie Säure besteht aus:

	Nach Versuchen.		Atome.		Nach d. Rechnung.
Kohlenstoff	79,053	—	35	—	78,67
Wasserstoff	12,010	—	65	—	12,26
Sauerstoff	8,937	—	3	—	8,07

Ihre Sättigungscapacität ist 3,02, d. i. 1/3 von ihrem Sauerstoffgehalt. Ihr Atom $= \bar{M}r$, wiegt 3307,6.

Die grosse Aehnlichkeit in den äusseren Eigenschaften, in der Sättigungscapacität, und selbst im Verhalten der Salze mit Talgsäure, könnten leicht die Vermuthung erregen, die

Margarinsäure sei nichts anderes als eine Verbindung von Oelsäure mit Talgsäure. Auch hat sich Chevreul diesen Einwurf gemacht. Dagegen aber spricht, dass man immer die Talgsäure von der Oelsäure trennen kann, während es nie glückte, aus der Margarinsäure oder ihren Salzen eine fette Säure abzuscheiden, welche eine höhere Temperatur als + 60⁰ zum Schmelzen erforderte. Ferner enthält die Margarinsäure mehr Sauerstoff, als sowohl die Oelsäure, als wie die Talgsäure, welche beide fast gleich viel enthalten, die eine nämlich 7,46, und die andere 7,59, was ein entscheidender Beweis für ihre Selbstständigkeit zu sein scheint. Aber auf der anderen Seite ist es zu bewundern, wie die Verschiedenheit von Körpern mit so gleichen Eigenschaften, wie die Talgsäure und Margarinsäure sind, entdeckt werden konnte, was ohne den äussersten Grad von Aufmerksamkeit bei den Versuchen nicht möglich gewesen wäre. Chevreul entdeckte dies auf die Weise, dass er Margarinsäure aus Seife von verschiedenen Thierfettarten erhalten *hatte, und* dabei fand, dass diese Säuren, bei übrigens völliger Gleichheit, bei ungleichen Temperaturen schmolzen. Bei Untersuchung der Ursache dieser ungleichen Schmelzbarkeit fand er, dass z. B. aus Menschenfett eine fette Säure erhalten würde, welche nie zu grösserer Schmelzbarkeit als + 60⁰ gebracht werden konnte, während er dagegen aus Hammeltalg und Schweineschmalz eine abscheiden konnte, die bei + 70⁰, und eine andere, die bei + 60⁰ schmolz, worauf er dieselben einzeln untersuchte, und da er in der Talgsäure weniger Sauerstoff fand, so nannte er diese anfangs margarinige Säure, was er später passender in Talgsäure umänderte.

Die *margarinsauren Salze* haben mit den talgsauren so viele Aehnlichkeit, dass man das von diesen Gesagte auch auf die margarinsauren anwenden kann. *Margarinsaures Kali. a) Neutrales*, $K\bar{M}r$, erhält man, wenn die Säure in dem 10fachen ihres Gewichts kochenden Wassers, welches ein mit der Säure gleiches Gewicht Kalihydrat enthält, aufgelöst wird. Es setzt sich beim Erkalten in Körnern ab, die weicher sind, als die vom talgsauren Salz. In kochendheissem Alkohol aufgelöst, erhält man es beim Erkalten in Schuppen von einigem Perlmutterglanz angeschossen, der

sich indessen nach einiger Zeit, selbst in der Alkohollösung, verliert. Wird dieses Salz mit dem 10fachen Gewichte Wassers übergossen, so schwillt es darin auf und bildet eine durchscheinende Gallert, die beim Erhitzen bis zu + 70° klar wird, bei + 60° unklare Streifen zu zeigen anfängt, und damit langsam fortfährt, bis sie wieder bei + 15° Gallert bildet. Von einer grösseren Menge Wassers wird es in zweifach-margarinsaures Salz verwandelt. 100 Th. Alkohol von + 10° können 1,21 Th. Salz aufgelöst behalten. Werden 10 Th. Alkohol von 0,821 mit 1 Th. Salz gekocht, so löst es sich auf, die Auflösung gesteht bei + 43°, kann bei + 40°, ohne auszufliessen, umgewendet werden, und wird bei + 38° vollkommen undurchsichtig. Aether löst dasselbe nicht auf, zieht aber 0,015 seines Gewichts Margarinsäure aus. In einer, bei + 12° im Maximum der Feuchtigkeit befindlichen Luft gelassen, ziehen 10 Th. dieses Salzes 10,5 Th. Feuchtigkeit an, ohne flüssig zu werden. *b) Zweifach-margarinsaures Kali*, $\dot{K}\,\overline{Mr}^2$, erhält man aus Kaliseife durch Zersetzung des neutralen Salzes mittelst Wassers, und bildet kleine, perlmutterglänzende Schuppen, die weniger Glanz haben, als das talgsaure Salz. Kochendes Wasser nimmt daraus etwas Natron auf. 100 Th. Alkohol von 0,834 lösen, bei + 67°, 31,37 Th. von diesem Salze auf, behalten aber bei + 20° nur 0,31 Th. aufgelöst. Wird die Auflösung in warmem Alkohol zu einer grösseren Menge Wassers gemischt, so schlägt sich ein margarinsaures Salz mit grösserem Säureüberschuss nieder. Die beim talgsauren Salze erwähnten Farbenerscheinungen mit Hämatin und Lackmus finden auch mit diesem Salze statt.

Margarinsaures Natron, $\dot{Na}\,\overline{Mr}$, wird so wie das Kalisalz erhalten. Es schiesst aus einer warmen Auflösung in Alkohol in kleinen, halbdurchsichtigen Blättchen an. Es schmeckt nach einem Augenblick schwach alkalisch. Beim Erhitzen schmilzt es. Kaltes Wasser wirkt wenig auf dieses Salz, selbst wenn 1 Th. Salz mehrere Tage lang mit 600 Th. Wassers übergossen stehen gelassen wird. In 10 Th. + 80° warmen Wassers löst es sich vollständig auf. Bei + 57° wird die Auflösung unklar, und bei + 54° ist sie zu einer weissen Gallert erstarrt. Auch mit dem 100fachen Gewichte Wassers sind die Erscheinungen dieselben. Das

Wasser kann aus der erstarrten Masse, die ein Gemenge von neutralem Salz mit sehr wenigem sauren ist, ausgedrückt werden. Wird aber diese kochendheise Auflösung mit vielem kalten Wasser vermischt, so wird das Salz zersetzt und scheidet zweifach-margarinsaures Natron ab. 20 Th. kochendheissen Alkohols lösen 1 Th. neutrales Salz auf; bei + 72° fängt die Auflösung an unklar zu werden, bei + 62° fängt sie an zu gestehen, bei + 58° ist sie ganz erstarrt, und bildet eine gelatinöse Masse und kleine Krystalle, wozu eine weit verdünntere Auflösung nöthig ist. Bei 100° behalten 100 Th. Alkohol nur 0,38 Th. trocknes margarinsaures Natron aufgelöst. 100 Th. Aether ziehen aus dem Salze 0,17 *Th.* Margarinsäure aus. In mit Feuchtigkeit gesättigter Luft gelassen, nimmt dieses Salz bei + 12° höchstens 14 Th. Feuchtigkeit auf 100 auf.

Margarinsaures Ammoniak erhält man sowohl durch Sättigung der Säure mit Ammoniakgas, als auch durch Auflösen derselben in schwachem kaustischen Ammoniak; *beim* Erkalten schiesst ein Salz in kleinen, perlmutterglänzenden Schuppen an, welches indess ein saures ist. Wird die Säure in concentrirtem Ammoniak aufgelöst, so bildet sie eine gelatinöse, mehr oder weniger durchsichtige Masse. Der Luft ausgesetzt, verliert das neutrale Salz etwas Ammoniak und wird sauer.

Die von der Margarinsäure mit den Erden gebildeten Salze gleichen den entsprechenden talgsauren und werden auf dieselbe Art dargestellt.

Margarinsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\,\overline{\overline{M}}r$. Es gleicht dem talgsauren Bleioxyd. Das *saure* Salz entsteht durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Säure mit 21 Th. Bleioxyd, wobei die Säure nur die Hälfte ihres Wassers verliert. Das geschmolzene Salz ist durchsichtig und gelblich, nach dem Erstarren weiss und leicht zu pulvern. Es schmilzt zwischen 75° und 81°. Es ist in 20 bis 30 Th. siedenden Alkohols von 0,823 löslich; beim Erkalten setzt sich neutrales Salz ab, und die Hälfte der Säure des Salzes bleibt ohne Spur von Bleioxyd aufgelöst. Aether löst, selbst beim Sieden, nicht viel mehr als 1/100 seines Gewichts auf. Kochendes Terpenthinöl und Petroleum lösen dieses Salz nach allen Proportionen auf und setzen beim Erkalten neutrales Salz ab. Um das *neutrale*

Salz zu erhalten, schmilzt man 100 Th. Säure mit 42 Th. Bleioxyd zusammen; die Auflösung des Oxyds erfolgt leicht und die Verbindung fliesst wie Oel. Nach dem Erstarren bildet sie eine leicht zu pulverisirende graue Masse. Ihr Schmelzpunkt ist zwischen 106° und 112°. Alkohol löst ohngefähr 3 Proc. seines Gewichts auf, wenn man ihn mit dem gepulverten Salz kocht. Der ungelöst bleibende Antheil backt zusammen und ist in diesem Zustand kaum auflöslich. Aether löst in der Siedhitze 1/100 seines Gewichts auf. Siedendes Terpenthinöl und Petroleum lösen es nach allen Proportionen auf und werden beim Erkalten gallertartig. Fällt man ein aufgelöstes margarinsaures Salz mit essigsaurem Bleioxyd, so schlägt sich das neutrale Salz in wasserhaltigem Zustand nieder; dieses schmilzt schon zwischen 75° und 80°, also viel leichter als das auf trocknem Wege gebildete Salz. Das *basische* Salz kann nicht auf trocknem Wege erhalten werden, wahrscheinlich weil es nicht ohne Wassergehalt bestehen kann. Man erhält es durch Fällung mit basischem essigsauren Bleioxyd. Es bildet eine weisse, spröde Masse. Beim Schmelzen verliert es viel Wasser, wird durchsichtig, und zerspringt nach dem Erstarren in Stücke. Es erweicht bei 100°, schmilzt aber erst bei ohngefähr 120°. In Alkohol ist es wenig löslich; in heissem Terpenthinöl und Petroleum löst es sich auf; die Auflösung gelatinirt beim Erkalten. Sie reagirt alkalisch.

γ) *Oelsäure.*

Bei der Darstellung dieser Säure fängt man damit an, dass man wohl ausgetrocknete Kaliseife mit kaltem, wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher das ölsaure Kali auflöst und das margarinsaure unaufgelöst lässt. Leinöl- oder Hanföl-Seife enthält fast nur ölsaures Kali, und nur wenige Procente margarinsaures. Die Auflösung wird von dem unauflöslichen margarinsauren Salz abfiltrirt, noch einmal abgedampft, und der Rückstand kalt mit der geringsten zur Auflösung erforderlichen Menge wasserfreien Alkohols behandelt, von dem noch unaufgelösten margarinsauren Salz abgegossen, dann mit Wasser vermischt, und im Kochen mit Weinsäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Eine andere Methode ist folgende: Man verdünnt eine Auflösung von Kaliseife mit einer grossen Menge Wassers, man seiht das dadurch niedergefallene saure margarinsaure Salz ab, dampft die Flüssigkeit wieder zu einem geringeren Volum ein, sättigt das freigewordene Kali mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt wieder mit viel Wasser, filtrirt, dampft ab, sättigt mit Säure und verdünnt wieder, und wiederholt dies alles so oft, als sich noch beim Verdünnen perlmutterglänzendes, saures margarinsaures Alkali bildet. So wie dies nicht mehr geschieht, sondern das, was sich noch absetzen sollte, schleimig und nicht perlmutterglänzend ist, wird die Auflösung abgedampft und darauf mit Chlorwasserstoffsäure in geringem Ueberschuss zersetzt.

Eine dritte, von Gusserow vorgeschlagene Methode besteht darin, dass man das Gemische von ölsaurem und margarinsaurem Bleioxyd mit Aether auszieht, die Auflösung des ölsauren Bleioxyds mit Wasser vermischt, den Aether abdestillirt und die übrig bleibende Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Josse endlich, schreibt vor, die gefällten fetten Säuren in siedendem Alkohol von 0,830 aufzulösen; nachdem sich bei einer Temperatur unter dem Gefrierpunkt die Margarinsäure abgesetzt hat, filtrirt man die Flüssigkeit bei dieser Temperatur, und destillirt hernach den Alkohol ab, wobei die Oelsäure zurückbleibt.

Die abgeschiedene Säure hat das Ansehen eines Oeles, und ist etwas gelblich, was von einer fremden Materie herrührt. Man trennt sie von der sauren Flüssigkeit und schüttelt sie mit warmem Wasser. Sie ist noch nicht vollkommen frei von Margarinsäure, weshalb man sie nach und nach gradweise einer niedrigeren Temperatur aussetzt. Die Margarinsäure krystallisirt dann heraus und die Oelsäure wird durch Papier davon abfiltrirt. Hierauf wird sie noch mehr abgekühlt und zuletzt bis zu 0°. Würde man die Säure auf einmal bis zu 0° abkühlen, so könnte es leicht geschehen, dass das Ganze erstarrte, und dass die Säure von dem Herauskrystallisirten nicht getrennt werden könnte. Die bei 0° nicht erstarrte Säure ist ein farbloses Oel, welches einen gelinde ranzigen Geruch und Geschmack besitzt. Ihr spec. Gewicht ist bei + 18° = 0,898. Sie gesteht bei einigen Graden unter 0° zu einer weissen, aus Krystallnadeln be-

stehenden Masse. Im luftleeren Raum kann sie unverändert überdestillirt werden. In Berührung mit Luft geht der grösste Theil unverändert über, aber ein Theil davon wird brenzlich, bildet brenzliches Oel und Essig, sowie Kohlensäure- und Kohlenwasserstoffgas. Von Wasser wird sie nicht aufgelöst, röthet aber die Lackmusinfusion und zersetzt beim Erhitzen die kohlensauren Alkalien, obgleich sie aus der Auflösung ihrer neutralen Salze von Kohlensäuregas ausgefällt wird. In Alkohol von 0,822 ist sie in allen Verhältnissen auflöslich. Von Wasser wird sie daraus niedergeschlagen, und dadurch am besten von dem ihr anhängenden gelben Farbstoff gereinigt.

Bei niedriger Temperatur vereinigt sie sich ohne Zersetzung mit Schwefelsäure. In der Wärme schwärzt sich das Gemische, und über + 100° zersetzt sich die Säure, unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas, sehr schnell in eine kohlige Masse. Mit Salpetersäure erzeugt sie dieselbe krystallinische Säure, welche die Talgsäure mit der Salpetersäure gibt.

Die Oelsäure verbindet sich mit der Margarinsäure und der Talgsäure in allen Verhältnissen. Bei Behandlung dieser Verbindung mit kaltem Alkohol, bleibt der grösste Theil der festen Säuren unaufgelöst, während die Oelsäure mit einer geringeren Quantität derselben aufgenommen wird. Bei + 60° löst Alkohol das ganze Gemische auf. Die festen Säuren schiessen, mit Oelsäure verunreinigt, an, während der grösste Theil der letzteren in Auflösung bleibt, aber verunreinigt mit ersteren. Es ist nicht möglich, mit völliger Sicherheit zu entscheiden, wann man die Oelsäure absolut rein habe, und Chevreul hält sich nicht für völlig überzeugt, dass es ihm geglückt sei, die letzten Antheile Oelsäure von den fetten Säuren, oder die letzten Antheile Margarinsäure von der Oelsäure zu scheiden. Er hat, durch Ausmittelung ihres Schmelzpunktes, in ungleichen Gemengen die Proportionen dieser Gemenge durch folgende, auf directe Versuche gegründete, Tabelle zu bestimmen gesucht:

Oelsäure.	Margarinsäure.	Wird unklar bei	Gesteht bei	Oelsäure.	Margarinsäure.	Schmelzpunkt.	Oelsäure.	Margarinsäure.	Schmelzpunkt.	Oelsäure.	Margarinsäure.	Schmelzpunkt.
99	1	+ 2°	0°	74	26	35,5	49	51	44,3	24	76	49,5
98	2	7	+ 2°	73	27	36	48	52	44,5	23	77	49,8
97	3	7	3	72	28	36,5	47	53	45	22	78	50
96	4	7,5	5	71	29	37	46	54	45	21	79	50
95	5	9,5	7	70	30	37,5	45	55	45,7	20	80	50,2
94	6	11	8	69	31	38	44	56	46	19	81	50,3
93	7	15	9	68	32	38,5	43	57	46,3	18	82	50,7
92	8	15	10	67	33	38,7	42	58	46,5	17	83	51
91	9	16	14	66	34	39	41	59	46,7	16	84	51,5
90	10	21	17	65	35	39,5	40	60	47	15	85	51,8
89	11	25	18	64	36	39,7	39	61	47,7	14	86	52
88	12	26	21	63	37	40	38	62	47,7	13	87	52
87	13	26	24	62	38	40,3	37	63	47,8	12	88	52,5
86	14	27	25,5	61	39	41	36	64	48	11	89	52,5
85	15	28	*)26,5	60	40	41	35	65	48	10	90	53
84	16	30	27,5	59	41	41,7	34	66	48	9	91	53
83	17	30	28,5	58	42	42	33	67	48,2	8	92	53,2
82	18	32	29,5	57	43	42	32	68	48,3	7	93	54
81	19	32	30,5	56	44	42,2	31	69	48,5	6	94	54
80	20	32,5	31,5	55	45	42,5	30	70	48,5	5	95	54
79	21	35	32	54	46	43	29	71	48,5	4	96	54,2
78	22	35	33	53	47	43,5	28	72	48,7	3	97	54,7
77	23	36	34	52	48	43,7	27	73	49,2	2	98	55
76	24	36	34,5	51	49	44	26	74	49,5	1	99	55
75	25	36,5	35,5	50	50	44	25	75				

Die Oelsäure lässt sich, gleich den vorhergehenden, nicht in isolirtem Zustand erhalten, sondern ist immer wasserhaltig. Sie enthält 96,2 Th. Säure und 3,8 Th. Wasser. Die wasserfreie Säure besteht aus:

	Nach d. Versuchen.		Atome.		Nach d. Rechnung.
Kohlenstoff	80,972	—	70	—	81,32
Wasserstoff	11,359	—	117	—	11,09
Sauerstoff	7,699	—	5	—	7,59

*) Von dieser Zahl an sind die Thermometergrade Schmelzpunkte.

Das Atom der Oelsäure wiegt dann 6587. Sie sättigt eine Quantität Basis, deren Sauerstoff 3,036 ist, d. h. der sich zum Sauerstoff der Säure $= 2 : 5$ verhält, und steht daher mit der Talgsäure in einer Klasse. Nach dieser Berechnung, welche vollkommen mit dem Resultaten der Analyse von den ölsauren Salzen übereinstimmt, enthält die Oelsäure mehr Wasser als sie enthalten sollte, was indessen wohl einer Unvollkommenheit im analytischen Versuche mit der wasserhaltigen Säure, die aus 96,7 Säure und 3,3 Wasser bestehen sollte, zuzuschreiben sein möchte.

Ich habe im Vorhergehenden die Zusammensetzung der fetten Säuren nach Chevreul's Analysen und Berechnungen aufgestellt. Bei den Vergleichungen, welche ich zwischen seinen Resultaten anstellte, glaubte ich eine Beziehung in der Zusammensetzung derselben zu finden, die ich hier nicht übergehen darf. Die Talgsäure enthält 70 Atome Kohlenstoff, und die Margarinsäure 35, oder die halbe Anzahl (in Chevreul's *Recherches* steht durch einen Druckfehler 34). Den Wasserstoffgehalt der Talgsäure hat er zu 135 berechnet; aber man wird aus dem unten angeführten tabellarischen Resultate finden, dass 134 mit der Analyse übereinstimmender ist. Dagegen enthält die Margarinsäure 65; nimmt man eine so geringe Fehlerhaftigkeit im Resultat der Analyse an (was auch die Unmöglichkeit, alle Oelsäure absolut abzuscheiden, rechtfertigen kann), so dass diese 65 eigentlich 67 sein sollten, so ist das aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Radikal in diesen beiden Säuren einerlei und aus $C^{35}H^{67}$ zusammengesetzt, und nennen wir dieses Radikal R, so besteht die Talgsäure aus $2R + 5O$, und die Margarinsäure aus $R + 3O$; ein Verhältniss, welches mit dem der Unterschwefelsäure zur Schwefelsäure, und dem der Chlorsäure zur Ueberchlorsäure übereinstimmt, und welches die Ursache der Aehnlichkeit, welche diese Säuren mit einander haben, sein kann.

Die Oelsäure dagegen stimmt mit der Talgsäure darin überein, dass das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Sauerstoff gleich ist mit demselben Verhältniss in der Talgsäure, aber sie enthält ein aus $C^{35}H^{60}$ zusammengesetztes Radikal, welches demnach 7 Atome Wasserstoff weniger enthält, und 2 Atome von diesem Radikal sind mit 5 Atomen Sauerstoff

verbunden. Nach **Chevreul's** eben angeführter Berechnung würde die Oelsäure nur 117 Atome Wasserstoff enthalten, aber die folgende Tabelle zeigt, dass es eigentlich 120 sind.

Bestandtheile.	Talgsäure.			Margarinsäure.			Oelsäure.		
	Atome.	Versuch.	Rechnung.	Atome.	Versuch.	Rechnung.	Atome.	Versuch.	Rechnung.
Kohlenstoff . . .	70	80,145	80,01	35	79,053	78,38	70	80,942	81,09
Wasserstoff . .	134	12,478	12,51	67	12,010	12,59	120	11,359	11,34
Sauerstoff . . .	5	7,377	7,48	3	8,937	9,03	5	7,699	7,57
Atomgewicht .		6687,2			3320,7			6606,0	
Sättigungscapacität		2,992			3,612			3,028	

Die *ölsauren Salze* gleichen nicht denen der vorhergehenden Säuren. Es fehlt ihnen im Allgemeinen die Neigung zu krystallisiren, und die von unauflöslichen und pulverförmigen nicht ganz freien, sind vor dem völligen Eintrocknen schleimig.

Oelsaures Kali. a) Neutrales, $\dot{K}\,\overline{Ol}$, erhält man, wenn eine auf die zuvor erwähnte Weise von margarinsaurem Salz gereinigte Auflösung des Salzes mit kaustischem oder kohlensaurem Kali, oder auch mit Chlorkalium vermischt wird, bis dass sich aus der Flüssigkeit das ölsaure Kali abscheidet, welches man auf Papier nimmt, abtropft, auspresst, trocknet und in dem 3- bis 4fachen Gewicht wasserfreien Alkohols auflöst, welcher das zur Fällung angewandte Salz zurücklässt. Die Alkoholauflösung wird langsam abgedampft, wobei sich bisweilen Krystalle von ölsaurem Kali bilden. Eingetrocknet ist es farblos, leicht zu pulvern, fast ohne Geruch, und schmeckt bitter und zugleich alkalisch. Wird es mit seinem doppelten Gewichte Wassers vermischt, so schwillt es darin zu einer durchsichtigen Gallert auf, und setzt man noch einmal so viel Wasser zu, so verwandelt es sich in eine syrupartige Flüssigkeit (Seifenleim). Mit noch mehr Wasser verdünnt, erhält es sich klar, scheint aber doch nach längerer Zeit ein schleimiges, saures, ölsaures Kali abzusetzen. In feuchter Luft zerfliesst es langsam, und nimmt bis das 1,66fache seines Gewichtes Wasser auf. 1 Theil ölsaures

ölsaures Kali, mit 1 Th. Alkohol von 0,821 vermischt, verbindet sich bei + 13° nicht damit. Aber bei + 50° bildet es eine vollständige Auflösung, die sich bei + 40°,5 zu trüben anfängt, bei + 30° eine breiartige Masse, und bei + 12° fest ist. Wird das Salz mit Hülfe der Wärme in 2 Th. Alkohol aufgelöst, so erhält sich die Auflösung bei + 12° klar; bei + 10° setzt sie einige Krystalle vom Salze ab, und auf 100 Th. Alkohol enthält dann die übrigbleibende Auflösung 46,4 Th. Salz. 100 Th. Aether lösen im Kochen 3,43 Th. Salz auf, und nach dem Erkalten erhält sich die Flüssigkeit klar. *b) Zweifach ölsaures Kali*, $K\bar{O}l^2$, erhält man, wenn 100 Th. Oelsäure mit einer Auflösung von 8,9 Th. wasserfreien Kalis, d. h. mit 10,62 Th. geschmolzenen Kalihydrats in 400 Th. Wassers, vermischt, und dieses Gemische bei gelinder Wärme digerirt wird. Es bildet dann eine gelatinöse Masse, die sich mit 1000 Mal so viel Wasser vermischen lässt, ohne davon aufgelöst oder zersetzt zu werden. Die schleimige Masse ist sehr schwer vom Filtrum zu bringen. Das Salz ist sowohl in kaltem als in warmem Alkohol auflöslich, und die Auflösung röthet Lackmus; beim Verdünnen mit Wasser wird sie aber wieder blau, obgleich nichts sichtbar daraus gefällt wird.

Oelsaures Natron, $\dot{N}a\,\bar{O}l$, erhält man sowohl aus Natronseife, auf die Weise, wie das Kalisalz, als auch dadurch, dass man die Säure in einer Auflösung von kaustischem Natron im Ueberschuss auflöst. Das Salz bildet eine in der alkalischen, selbst warmen Flüssigkeit unauflösliche Gallert, die beim Erkalten erhärtet. Sie wird aus der Flüssigkeit genommen, zerdrückt und ausgepresst, und darauf, wie das Kalisalz, mit Alkohol behandelt. Wird diese Auflösung in Alkohol verdunsten gelassen, so bleibt das Salz in Gestalt einer festen, halb durchsichtigen Masse zurück, die spröde ist und sich leicht vom Glase ablöst. Es ist farblos, hat wenig Geruch und schmeckt alkalisch. Es löst sich sehr leicht in 10 Th. Wassers von + 12° auf. Es zieht zwar hygroscopische Feuchtigkeit an, zerfliesst aber nicht. Verdünnung mit Wasser bringt, wenigstens nicht in kürzerer Zeit, keinen Niederschlag von saurem ölsaurem Natron hervor. Mit 5 Th. Alkohols von 0,821 geht keine Auflösung in der Kälte vor sich, und nur unvollständig in der Wärme. Von 10 Th.

wird es mit Hülfe der Wärme aufgelöst, bei $+32^0$ fängt die Auflösung an sich zu trüben. 100 Th. Alkohol behalten bei $+13^0$ nur 4,84 Th. ölsaures Natron aufgelöst. 100 Th Aether lösen bei seinem Kochpunkt nicht 2 Th. Salz auf; beim Erkalten trübt er sich und behält bei $+10^0$ nur 1,14 Th. aufgelöst, was einen grossen Ueberschuss von Oelsäure enthält und Lackmus röthet. Ein *zweifach ölsaures Natron* existirt, ist aber nicht untersucht.

Oelsaures Ammoniak, $\dot{N}H^4 \overline{Öl}$, entsteht durch Vermischen von Oelsäure mit kaustischem Ammoniak; die Verbindung geht sogleich mit Wärme-Entwickelung vor sich, das Salz scheidet sich in gelatinöser Form ab, löst sich aber durch Verdünnung mit Wasser vollständig auf; die Auflösung trübt sich und verliert beim Kochen Ammoniak.

Oelsaure Baryterde. Neutrale, $\dot{B}a \overline{Öl}$, entsteht sowohl durch Vereinigung der Oelsäure mit Baryterdehydrat, oder selbst kohlensaurer Baryterde im Kochen, als auch durch Fällung von Chlorbarium mit ölsaurem Natron. Sie bildet ein in Wasser unauflösliches, farbloses und geschmackloses Pulver, das in geringem Grade in kochendem Alkohol auflöslich ist. In Alkohol aufgelöste Oelsäure löst dieselbe zu einem Salz mit grossem Säure-Ueberschuss auf. Sie löst sich auch in einer bestimmten Menge in Oelsäure auf, aber diese sauren Salze sind nicht näher untersucht.

Folgende Salze entstehen alle durch doppelte Zersetzung mittelst der kochenden Auflösungen von ölsaurem Natron und einem auflöslichen Salz der Base: *Oelsaure Strontianerde*, pulverförmig, wie das Baryterdesalz. *Oelsaure Kalkerde*, farblos, pulverförmig, bei gelinder Wärme schmelzend. *Oelsaure Talkerde*, weisse halbdurchsichtige, zwischen den Fingern erweichende Körner. *Oelsaures Zinkoxyd*, weiss, pulverförmig, schmilzt unter $+100^0$. *Oelsaures Koboltoxyd* scheidet sich schwierig ab, ist blaugrün, und wird, wie das Oxydhydrat, an der Luft grün. *Oelsaures Nickeloxyd* scheidet sich schwierig ab und bildet ein apfelgrünes Pulver. *Oelsaures Kupferoxyd* ist grün und so leicht schmelzbar, dass es schon flüssig zu werden anfängt, wenn es dem unmittelbaren Sonnenlicht ausgesetzt wird. *Oelsaures Chromoxyd*, durch Fällung dargestellt, ist violett, erhält sich lange weich, erhärtet aber zuletzt an der Luft.

Oelsaures Bleioxyd. Das saure Salz, $\dot{Pb}\overline{Ol}^2$, entsteht durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Oelsäure mit 21 Th. Bleioxyd. Ueber + 25° ist die Verbindung flüssig wie ein Oel; darunter ist sie eine weiche, klebrige, terpenthinartige Masse. Weingeist löst im Sieden nur wenig davon auf, beim Erkalten setzt sich ein grosser Theil des Aufgelösten als neutrales Salz ab, indem Oelsäure im Alkohol gelöst bleibt. Aether löst die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, zersetzt sie aber zugleich, denn was sich auflöst, ist ein saureres Salz; es bleibt ein basisches zurück, welches veränderlich zusammengesetzt ist und an Aether Oelsäure abtritt. Von Terpenthinöl und Petroleum wird das saure Salz ohne Zersetzung aufgelöst, und ohne dass sich die Auflösung beim Erkalten trübt. — Das *neutrale Salz*, $\dot{Pb}\overline{Ol}$, entsteht sowohl durch wechselseitige Zersetzung, als durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Oelsäure mit 42 Th. Bleioxyd. Es ist eine graue, durchscheinende Masse, erweicht zwischen den Fingern, und schmilzt bei ungefähr 65°. Alkohol von 0,823 löst es im Sieden ziemlich leicht auf, eben so siedender Aether, kalter löst es nur langsam auf. Die Auflösung ist klar, und was zurückbleibt, hat seine Neutralität nicht verändert. Auch von Terpenthinöl und Petroleum wird es aufgelöst, und die in der Wärme gesättigte Lösung coagulirt beim Erkalten. Das durch Fällung auf nassem Wege gebildete Salz enthält Wasser, und bildet eine gelbe, schleimige Masse. Im wasserfreien Zustand mit Bleioxyd zusammengeschmolzen, nimmt das neutrale keine weitere Menge von Basis auf.

Die nun abgehandelten fetten Säuren haben, als Bestandtheile der Seifen und Bleipflaster, eine grosse Anwendung. Man hat aber auch versucht, denselben, vorzüglich den festen, noch eine andere zu geben, nämlich als Brennmaterial, und sie können in der Hinsicht mit dem Wachse in sofern verglichen werden, als sie nicht fett machen, aber mit klarer und reiner Flamme brennen. In der That findet man schon seit einiger Zeit in dem Handel Kerzen aus Talgsäure oder Margarinsäure, die in keiner Hinsicht den Wachskerzen nachstehen und wohlfeiler als diese sind. Sie werden zu diesem Endzweck sowohl aus Seife, als auch durch Destillation von vegetabilischem oder animalischem Fett bereitet.

δ) Durch Verseifung des Ricinusöls erzeugte fette Säuren.

Man verwandelt 8 Th. Ricinusöl in Seife mittelst einer Auflösung von 2 Th. Kalihydrat in 4 Th. Wasser, wobei innerhalb weniger Minuten eine durchsichtige, zähe, in Wasser vollkommen auflösliche Masse entsteht, die sich durch einen Zusatz von überschüssigem Kali aus der Flüssigkeit nicht ausscheidet. Diese Seife zeichnet sich durch einen äusserst bitteren Geschmack aus. Wird ihre Auflösung mit Kochsalz vermischt, so scheidet sich Natronseife aus, und zwar so vollständig, dass die ausgesalzene Flüssigkeit, auf der sie schwimmt, von Säuren nicht unklar wird. Bei dieser Seifenbildung entsteht, wie bei der Saponification anderer Oele, 8 Proc. vom Gewicht des Ricinusöls Oelzucker, und die Quantität der neugebildeten fetten Säure *beträgt* 94 Proc. Man scheidet die fetten Säuren von der Base *mittelst* Chlorwasserstoffsäure und wäscht sie mit Wasser aus, wobei ein rothgelbes, geruchloses Oel von sehr scharfem Geschmack übrig bleibt. Es besteht aus 3 Säuren, von denen sich die eine nach einigen Stunden, bei einer Temperatur von $+15^0$ bis $+18^0$, in fester Form, aber in sehr geringer Menge absetzt. Hierbei ist übrigens zu bemerken, dass Soubeiran in diesen Säuren ein scharfes Harz gefunden zu haben glaubt, welches sich nach der beim Artikel Ricinusöl erwähnten Methode ausziehen lasse. Bussy und Lecanu, die Entdecker dieser Säuren, erwähnen bei Beschreibung derselben dieses, damals noch nicht entdeckten Harzes nicht. Es muss in der gleich zu beschreibenden Ricinsäure enthalten sein.

a) Ricintalgsäure. Diese feste, auf eben erwähnte Art gewonnene Säure, wird zwischen Papier ausgepresst und in kochendem concentrirten Alkohol aufgelöst, aus dem sie beim Erkalten in perlmutterglänzenden, zart anzufühlenden Schuppen anschiesst. Diese Säure ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unauflöslich, aber auflöslich in ihrem halben Gewicht kochenden Alkohols. Diese Auflösung röthet die Lackmustinctur sehr stark. Die Ricintalgsäure schmilzt etwas über $+130^0$, und bei der Destillation geht ein guter

Theil davon unverändert über. Mit den Basen bildet sie Salze, welche denen der zuvor beschriebenen Säuren vollkommen ähnlich sind. Ihre Verbindung mit Talkerde ist in Alkohol auflöslich. Diese Säure besteht aus 70,5 Kohlenstoff, 10,91 Wasserstoff und 18,59 Sauerstoff. Die relativen Volume sind so lange noch unbestimmt, als die Sättigungscapacität der Säure unbekannt ist. — Bussy und Lecanu, welche anfangs diese Säure, meiner Meinung nach sehr passend, *Acide stearoricinique* nannten, änderten diesen Namen später in *Acide margaritique* um, den ich für sehr übel gewählt halte.

b) Ricinsäure (Acide ricinique). Die ölartige Verbindung, aus welcher sich die Ricintalgsäure abgesetzt hat, erstarrt bei —6°, ohne zuvor Krystalle von letztgenannter Säure abzusetzen. Sie besteht aus Ricinsäure und Ricinölsäure, woraus sich eine Portion von ersterer dadurch absetzt, dass man das Gemenge aus einer kleinen Retorte destillirt, bis dass 1/3 übergegangen ist, welches dann dem grösseren Theile nach Ricinsäure ist. Sie ist bei + 10° fest, und kann durch Pressen zwischen Löschpapier von der flüssigen Ricinölsäure befreit werden. Diese Säure bildet eine perlmutterglänzende Masse von scharfem, nicht sogleich bemerklichem aber lange anhaltendem Geschmack. Sie schmilzt bei + 22° zu einem farblosen Oel, und gesteht beim Erkalten zu einem krystallinischen Fett. Sie lässt sich bei einer wenig erhöhten Temperatur überdestilliren und behält nachher ihren Schmelzpunkt unverändert. Sie ist in Wasser unauflöslich, aber leicht auflöslich in Alkohol und in Aether, und diese Auflösungen röthen stark das Lackmuspapier. Bei + 12° löst 1 Th. Alkohol 3 Th. Säure auf, wovon bei niedriger Temperatur ein Theil wieder anschiesst. Gleiche Theile Alkohol und Säure geben bei —8° Krystalle, aber 2 Th. Alkohol auf 1 Th. Säure erhalten sich bei —16° klar. Die Auflösung in Alkohol wird von Wasser getrübt, aber selbst bei Zusatz vom 1½fachen Gewicht vom Alkohol Wassers wird das Gemenge beim Aufkochen wieder klar. 1 Th. Aether löst 3 Th. Säure bei + 18° auf, bei 0° aber krystallisirt der grösste Theil wieder heraus. Ihre Verbindungen mit den Alkalien bilden, sowohl in Alkohol als in Wasser, auflösliche Seifen.

Sie geben mit Chlorcalcium, so wie mit Chlormagnesium, einen käseähnlichen Niederschlag, aber der vom Talkerdesalz ist in Alkohol auflöslich und kann Talkerde im Ueberschuss aufnehmen, so dass diese Auflösung in Alkohol alkalisch reagirt. Aus dieser Auflösung kann die ricinsaure Talkerde in perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. Ricinsaures Bleioxyd ist ebenfalls in Alkohol auflöslich und reagirt mit Ueberschuss an Basis alkalisch. Diese Säure besteht aus 73,56 Kohlenstoff, 9,86 Wasserrtoff und 16,58 Sauerstoff. Die relative Anzahl von Atomen, so wie die Sättigungscapacität der Säure sind unbekannt.

c) Ricinölsäure (Acide oleoricinique) ist sehr schwer von der vorhergehenden zu trennen; man kühlt das Gemenge künstlich bis zu -2^0 ab, und presst die erstarrte Masse zwischen abgekühltem Löschpapier aus, aus welchem man dann die Ricinölsäure mit Alkohol auszieht. Nach dem Abdampfen des Alkohols bleibt sie als ein gelbes Oel von schwachem Geruch, aber sehr scharfem Geschmack zurück. Sie gesteht bei mehreren Graden unter 0^0. In Wasser ist sie unauflöslich, lässt sich aber mit Alkohol in allen Verhältnissen vermischen. Ihre Verbindungen mit Salzbasen bilden sich leicht, und sind sowohl in Alkohol als in Wasser auflöslich. Ihre Salze mit Talkerde und Bleioxyd sind, wie die der vorhergehenden Säuren, in Alkohol auflöslich. Sie ist nicht analysirt.

Alle drei nun erwähnten Säuren sind wasserhaltig, und geben bei der Vereinigung mit Bleioxyd Wasser ab. Dieses Wasser ist mit in die Analyse eingerechnet, so dass, wenn seine Menge bekannt und abgezogen wird, die relativen Mengen anders ausfallen. Bussy und Lecanu entschuldigen diese Mangelhaftigkeit in der Analyse dadurch, dass sie diese Säuren als Wasserstoffsäuren, und also die Abscheidung von Wasser als eine Bildung desselben betrachten. Ich erwähnte schon oben, dass bei der Destillation von Ricinusöl zwei Säuren gebildet würden; diese sind die Ricinsäure und die Ricinölsäure. Der Name der letzteren ist später unpassender mit *Acide elaiodique* vertauscht worden; ich ziehe den zuerst gegebenen vor.

B. Durch den Seifenbildungsprozess erzeugte flüchtige Säuren.

Diese Klasse von Säuren entsteht vorzüglich aus mehreren Arten von thierischem Fett, wie z. B. aus Butter, welche nicht weniger als 3 solcher gibt, die ich an ihrem Orte abhandeln werde. Von vegetabilischen Oelen hat man bis jetzt nur zwei erhalten, nämlich die Sabadillsäure und die Crotonsäure.

1) Sabadillsäure (*Acide cevadique*)

Sie ist von Pelletier und Caventou entdeckt worden. Um sie zu erhalten, zieht man Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) mit Aether aus, welcher ein aus Stearin und Elain gemischtes, fettes Oel auflöst; hierauf destillirt man den Aether vom Oel ab, verwandelt dieses mit kaustischem Kali in Seife, zersetzt die Seife durch Weinsäure, seiht die abgeschiedenen fetten Säuren ab und destillirt die Flüssigkeit, wobei eine mit Wasser sehr verdünnte Sabadillsäure in die Vorlage übergeht. Das Destillat wird mit Barytwasser gesättigt, zur Trockne abgedampft, und das Barytsalz in einer Retorte mit syrupdicker Phosphorsäure vermischt und destillirt. Dabei sublimirt sich die Säure in weissen, perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei + 20° schmelzen, wie Buttersäure, d. h. wie alte ranzige Butter riechen, die eben ihren Geruch der Buttersäure verdankt, und bei einigen Graden über ihren Schmelzpunkt sich sublimiren. Diese Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich. Ihre Salze behalten in einem gewissen Grade den Geruch der Säure bei. Das Ammoniaksalz fällt die Eisenoxydsalze mit weisser Farbe.

2. Crotonsäure. (*Acide jatrophique. Pell. et Cav.*)

Diese Säure ist ebenfalls von Pelletier und Caventou entdeckt worden, und zwar in dem Oel aus den Samen von *Croton Tiglium*, in Frankreich bekannt unter dem Namen von *Graine de pignon d'Inde*, von welchen sie anfangs

glaubten, sie stammten von *Jatropha Curcas* her, weshalb sie die Säure Jatrophasäure nannten. Brandes hat nachher diese Säure weiter untersucht, und sie Crotonsäure genannt. Man gewinnt dieselbe aus dem mit Aether oder Alkohol aus den Samen ausgezogenen Oel, wenn man dasselbe mit Talkerde und Wasser bis zur Trockne einkocht, darauf das Oel mit Aether auszieht und den Rückstand mit Phosphorsäure destillirt. Aber auf diese Weise erhält man nur eine sehr geringe Menge Säure, gerade so wie es mit ranziger Butter der Fall ist, und der grösste Theil der Säure geht mit dem Oel. Man verwandelt daher das Oel in Seife, zersetzt diese durch Weinsäure, filtrirt und destillirt die Flüssigkeit in einem gut lutirten Apparat, wobei man ein saures, scharf und unangenehm riechendes Destillat erhält. Es wird mit Barytwasser gesättigt und zur Trockne abgedampft, und das Barytsalz dann mit höchst concentrirter Phosphorsäure destillirt. Die überdestillirende Säure wird in einer luftdicht verkitteten, bis —5° und darunter erkälteten Vorlage aufgefangen, worin die Säure erstarrt. Buchner und v. Valta bereiten die Säure unmittelbar aus dem Samen von *Croton Tiglium*, den man von den Schalen befreit, zerstösst und durch Kochen in einer verdünnten Lauge von Kalihydrat auflöst, bis alles Oel in Seife verwandelt ist. Man bekommt eine braune, unangenehm riechende Flüssigkeit, die durch Leinen geseiht und, mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss vermischt, aus einer Retorte destillirt wird, bis $\frac{1}{3}$ übergegangen ist. Die gut verschlossene Vorlage wird kalt erhalten. Die Säure wird hernach auf die eben erwähnte Art concentrirt. — Die erhaltene feste Säure ist sehr flüchtig und verdunstet wenige Grade über 0° mit einem durchdringenden, ekelhaften, Nase und Augen reizenden Geruch. Sie röthet das Lackmuspapier, schmeckt scharf, bewirkt Entzündung und äussert giftige Wirkungen.

Da diese Säure von Talkerdehydrat aus dem Crotonöl nur in einer sehr geringen, zuvor schon gebildeten Menge ausgezogen wird, so scheint sie sich zum Crotonöl, wie die Buttersäure zur Butter zu verhalten, und einen Bestandtheil des abführenden und in Alkohol auflöslichen Theiles (pag. 495.) von diesem Oel auszumachen, bei dessen Zersetzung,

durch den Einfluss des Alkali's, die Säure entweder gebildet oder entbunden wird.

Ihre Salze besitzen keinen Geruch; durch Sättigung der Säure verschwindet ihr Geruch gänzlich. *Crotonsaures Kali* krystallisirt in rhomboidalen Prismen, verändert sich nicht an der Luft, und ist in Spiritus von 0,85 schwer auflöslich. *Crotonsaure Baryterde* ist in Wasser auflöslich, und setzt sich beim Abdampfen entweder in perlmutterglänzenden Krystallen oder in Gestalt eines weissen Pulvers ab; ist in Wasser und in Alkohol leicht auflöslich. *Crotonsaure Talkerde* ist ein körniger, in Wasser sehr schwer auflöslicher Niederschlag. Von crotonsaurem Ammoniak werden schwefelsaures Eisenoxydul mit isabellgelber, und Blei-, Kupfer- und Silber-Salze mit weisser Farbe gefällt.

C. Glycerin. *(Oelzucker.)*

Diese Substanz ist von Scheele entdeckt worden, welcher zeigte, dass sie sich bildet, wenn Oele mit Bleioxyd und wenig Wasser zu Pflaster gekocht werden, wobei das Wasser süss wird und Oelzucker aufgelöst enthält, den man gewinnt, wenn man die Auflösung abgiesst, durch Schwefelwasserstoffgas von einer Portion aufgelösten Bleioxyds befreit und dann abdampft. Chevreul erwies nachher, dass diese zuckerähnliche Substanz ein Product von der Verseifung sowohl der Pflanzenöle, als des Talges, der Butter und des Schmalzes ist, und dass dabei ihre Menge von 8 bis 15 Proc. vom Gewicht des Fettes beträgt. Man erhält das Glycerin bei der Seifenbildung mit Alkali, indem man die alkalische Mutterlauge, sobald sich die Seife von derselben ausgeschieden hat, mit Schwefelsäure sättigt, und den etwa zufälligerweise hinzugesetzten Ueberschuss davon mit etwas kohlensaurer Baryterde wegnimmt, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und zum dünnen Syrup abdampft, den man alsdann in Alkohol auflöst, von dem schwefelsauren Salze abfiltrirt und abdampft. Man erhält so das Glycerin, wenn es vollkommen rein ist, in Gestalt eines farblosen Syrups, der nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Gewöhnlich hat es eine gelbliche Farbe, die durch Blutlaugenkohle weggenommen werden kann. Es hat einen reinen und angenehm süssen Geschmack.

Man erhält es leicht so concentrirt, dass es ein spec. Gew. von 1,252 hat, aber es enthält dann noch Wasser. Chevreul fand, dass zwei Monate Zeit nöthig waren, um es im luftleeren Raum über Schwefelsäure bis zu einem spec. Gewicht von 1,27 zu bringen, und in diesem Zustand enthält es noch chemisch gebundenes Wasser. In der Luft zieht es Feuchtigkeit an, und in Alkohol ist es leicht auflöslich. Wird seine concentrirte wässrige Auflösung in einem Destillationsgefässe gekocht, so destillirt mit dem Wasser ein Theil Glycerin über, und Scheele fand, dass es bei einer sehr hohen Temperatur in concentrirter Form einem grossen Theile nach unverändert überdestillirte; als aber die Retorte zu glühen anfing, kam ein riechendes saures Wasser und ein schwarzes brenzliches Oel. In der Retorte blieb eine poröse Kohle. In offener Luft erhitzt, entzündet es sich und brennt mit blauer Flamme. Von Salpetersäure wird es nur äusserst schwer, und erst nachdem man mehrere Male neue Säure aufgegossen hat, in Oxalsäure umgewandelt. Ein Theil Glycerin, in 4 Th. Wassers aufgelöst, erhält sich unverändert, ohne weder in Wein- noch saure Gährung überzugehen, und es lässt sich nicht einmal durch Zusatz von Hefe in Gährung versetzen. Es wird nicht von basischem essigsaurem Bleioxyd gefällt, und beim Digeriren mit Bleioxyd löst es dasselbe auf. Es vereinigt sich auch mit Kali zu einer in Alkohol auflöslichen Verbindung.

Bei einem spec. Gewicht von 1,27 besteht das Glycerin, nach Chevreul's Analyse, aus 40,071 Kohlenstoff, 8,925 Wasserstoff und 51,004 Sauerstoff. Gusserow hat gezeigt, dass diese Zahlen sich sehr der Formel $C^3 H^8 O^3$ (C 39,60, H 8,61 und O 51,79) nähern. Auch hat dieser Chemiker mehrere Versuche gemacht, die Gewichts-Zunahme zu bestimmen, welche das Oel bei der Verseifung erleidet, und welche, wie wir wissen, von einer Wasser-Aufnahme bedingt ist. Es ist klar, dass der Antheil gebundenen Wassers, den man nicht in den fetten Säuren wieder findet, mit dem Glycerin verbunden sein muss. Nach einem Mittel von 4 Versuchen, deren Resultate bedeutend von einander abweichen (die höchste Zahl ist 22,85, die niedrigste 15,29), beträgt die Menge des mit dem Glycerin verbundenen Wassers 18,86 Procent vom Gewicht desselben. Hiervon ausgehend,

findet er durch Rechnung, dass in der oben angegebenen Zusammensetzung 1 Atom Wasser, = 19,42 Procent, enthalten ist, dass die Formel $C^3 H^6 O^2 + \dot{H}$ wird, dass also die Zusammensetzung des Glycerins durch das erste Glied dieser Formel auszudrücken ist. Allein Versuche mit so wenig übereinstimmenden Resultaten können nicht zu dem wahren Verhältniss führen.

Das Glycerin verbindet sich mit Schwefelsäure und bildet damit eine eigenthümliche Säure, die *Glycerinschwefelsäure.* Diese Säure ist von Pelouze entdeckt worden, welcher davon angibt, dass sie entstehe, wenn man 2 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Th. concentrirten Glycerins vermischt; das Gemisch erhitzt sich sehr stark, wodurch sich aber die Säure nicht färbt. Die saure Masse liefert durch Vermischung mit Wasser, Sättigen mit kohlensaurem Kalk, Filtriren und Verdunsten bis zur Syrupsdicke, glycerinschwefelsaure Kalkerde in Krystallen, welche im Wasser aufgelöst und durch Oxalsäure zersetzt, die Glycerinschwefelsäure im Wasser gelöst geben. Sie erträgt nicht, durch Verdunstung viel concentrirt zu werden, weil, selbst wenn dieses auch im luftleeren Raum und unter 0° geschieht, eine Trennung der Schwefelsäure von dem Glycerin einzutreten anfängt, auch wenn noch viel Wasser darin zurück ist, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit jetzt mit kohlensaurer Kalkerde Gyps, und mit Chlorbarium schwefelsaure Baryterde bildet. — Diese Säure hat übrigens grosse Verwandtschaft zu Basen und einen sehr sauren Geschmack; durch Ueberschuss der Basen wird sie aber auch leicht zersetzt und Glycerin in gewissen Fällen daraus abgeschieden, während sich ein schwefelsaures Salz erzeugt, wobei das Glycerin durch die Basen ersetzt wird, gleich als wäre es eine schwächere Basis. Die glycerinschwefelsauren Salze haben ein zuverlässigeres Mittel gegeben, die Zusammensetzung des Glycerins festzustellen, als es durch blosse Austrocknung desselben im luftleeren Raume möglich war. Pelouze fand die glycerinschwefelsaure Kalkerde zusammengesetzt aus 1 Atom Kalkerde, 2 Atomen Schwefelsäure und einem Körper, welcher aus 6 Atomen Kohlenstoff, 14 Atomen Wasserstoff und 5 Atomen Sauerstoff besteht $= \dot{C}a\,\dddot{S} + \dddot{S}\,C^6 H^{14} O^5$; woraus folgt, dass die Zusammensetzung der Glycerinschwefelsäure

analog mit der der Weinschwefelsäure ist, und dass die freie Glycerinschwefelsäure aus 1 Atom wasserhaltiger Schwefelsäure und 1 Atom schwefelsaurem Glycerin bestehend angesehen werden muss. Die Zusammensetzung des wasserfreien Glycerins ist dann:

	Procente.		Atome.
Kohlenstoff	44,325	—	6
Wasserstoff	8,280	—	14
Sauerstoff	47,395	—	5

und sein Atomgewicht = 1054,951. Vergleicht man dieses Resultat mit der oben angeführten Analyse von Chevreul, so findet man, dass das, was er analysirt hat, nahe *mit 1* Atom Glycerin, welches mit 2 Atomen Wasser verbunden ist, übereinstimmt. In dem von Verbindungen isolirten Glycerin nimmt Pelouze 1 Atom gebundenes Wasser an, was also der Formel $C^6 H^{16} O^6$ entsprechen würde.

Die glycerinschwefelsauren Salze sind wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit schwierig zu untersuchen. Das *Kalkerdesalz* krystallisirt in farbenlosen prismatischen Nadeln, besitzt einen sehr bitteren Geschmack, löst sich in weniger als einer gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers, ist aber unlöslich in Alkohol und Aether. Zwischen + 140 und + 150° wird es zersetzt; es verkohlt sich und riecht dabei, wie Brandöl von Talg, die Augen höchst reizend. Wird die Lösung dieses Salzes oder die von glycerinschwefelsaurer Baryterde mit Barythydrat gekocht, so fällt schwefelsaure Baryterde nieder und das Glycerin bleibt allein in der Flüssigkeit aufgelöst. Aus diesem Umstande sucht Pelouze es wahrscheinlich zu machen, dass die Oele vorzugsweise als salzartige Verbindungen von Glycerin mit fetten Säuren zu betrachten seien, und dass die Zersetzung der Glycerinschwefelsäure durch Basen in ein schwefelsaures Salz und in Glycerin eine Art von Verseifung sei, gleichwie die Zersetzung der Oele, wobei Glycerin ausgeschieden wird. Versucht man aus der Quantität von Glycerin, die bei der Verseifung der Oele erhalten wird, das Verhältniss zu berechnen, so stimmt dies sowohl mit der procentigen Analyse der Oele, als auch mit der erhaltenen Quantität von Glycerin so nahe überein, dass man sie als Verbindungen von 1 Atom Glycerin mit 2 Atomen der fetten Säure betrachten kann. Lecanu, welcher

vor Pelouze diesen Gegenstand behandelt hat, glaubte gefunden zu haben, dass wenn das

$$\begin{array}{rl} \text{Glycerin sei} & = 3C + 6H + 2O \\ \text{und die Talgsäure} & = 70C + 134H + 5O \\ \hline \text{so sei das Stearin} & = 73C + 140H + 7O \end{array}$$

was ganz mit seiner Analyse davon übereinstimmt; da nun aber Pelouze für das Glycerin eine andere Zusammensetzung dargelegt hat, nemlich das doppelte Atomgewicht, und dazu noch 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, so müsste, wenn auch die Analyse der Talgsäure richtig ist, doch die Formel für die Zusammensetzung des Stearins $= 146C + 282H + 15O$ sein, was das doppelte Gewicht von Lecanu's Stearin ist, wozu noch 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, oder 1 Atom Wasser hinzukommen, um welche Lecanu's Analyse vielleicht wohl unrichtig sein kann.

D. Seife.

Unter diesem Namen verstehen wir die Verbindungen von fetten Oelen mit Kali und Natron, die allgemein zum Waschen gebraucht werden. Es gibt zwei Arten davon, nämlich weiche Seife, Schmierseife, die bei gewöhnlicher Temperatur weich, butterartig ist, und harte Seife. Die weichste von allen Seifen wäre diejenige, welche nur aus ölsaurem Kali, und die härteste von allen, die nur aus talgsaurem Natron bestände. Kali gibt im Allgemeinen weichere Verbindungen, als Natron, und trocknende Oele liefern weichere Seife, als solche, die leicht erstarren, wie z. B. Baumöl und Myrthenwachs, die, zumal mit Natron, harte Seifen geben. Alle diese Seifen sind, nach dem, was wir vorher sahen, nichts anderes, als Gemenge von talgsauren, margarinsauren und ölsauren Salzen in ungleichen relativen Verhältnissen, und da diese Säuren, von welcher Fettart sie auch erzeugt sein mögen, identisch sind, so ist es einleuchtend, dass man durch ihre ungleiche Vermengung und Sättigung mit Alkali genau die Seife von einer gewissen Oelart nachmachen kann, ohne dass ein Tropfen von diesem Oel dazu angewendet wird.

Im Allgemeinen reduciren sich die im Handel vorkommenden Sorten von Seifen auf zwei Hauptarten, nämlich grüne oder weiche, und weisse oder harte Seife.

1) Grüne Seife; so bezeichnet, zum Unterschiede von schwarzer Seife, die aus Alkali und fetten thierischen Abfällen gemacht wird. Die grüne Seife wird aus Hanföl und Talg mittelst kaustischen Kali's gemacht. Das Hanföl enthält, als trocknendes Oel, wenig Stearin, und gibt daher meist ölsaures Kali; daher wird Talg zugesetzt, welcher meist margarinsaures und talgsaures Kali bildet. Zur Seifenbildung im Grossen wird das Alkali auf die Weise kaustisch gemacht, dass man den Kalk mit Wasser zu Hydrat löscht, darauf mit gewöhnlicher Pottasche ohne Wasser vermengt und das Gemenge drei Wochen lang an einem trocknen Orte lässt. Während dessen wird das Alkali kaustisch. Die Masse wird dann in Bottichen, auf deren mit einem Hahn versehenen Boden Stroh liegt, mit Wasser übergossen, und dieses Wasser hierauf als concentrirte Lauge abgezapft. Es wird dann von neuem Wasser aufgegossen, welches eine schwächere Lauge gibt. Hierbei bleibt ein grosser Theil der Salze aus der Pottasche bei dem Kalk zurück. Löst man die Pottasche im Wasser auf und macht sie im Kochen kaustisch, was im Grossen schwer auszuführen ist, so gehen alle in ihr enthaltenen, auflöslichen Salze mit in die Seife über und setzen sich darin ab. Man muss sie daher vor der Kausticirung herauskrystallisiren lassen. In Deutschland wird die Lauge gewöhnlich aus guter Holzasche gemacht, aus der man einen Haufen mit einer Vertiefung bildet, in der man den Kalk löscht, worauf alles gut durch einander gemengt wird. Dieses Gemenge wird dann in eine Art von Seihapparat, den Auslaugebottich oder Aescher, gebracht, etwas fest gedrückt und Wasser aufgegossen, welches man nach einigen Stunden als Lauge abzapft. Das Oel und der Talg werden zuerst mit der schwachen Lauge gekocht, und hierauf zur vollständigen Sättigung die stärkere Lauge zugesetzt. Der Alkali-Gehalt wird aus dem specifischen Gewicht der Lauge gefunden. Di Seife wird hierauf zur gehörigen Consistenz eingekocht. Man pflegt ihr mitunter etwas mit kaustischem Kali angeriebenen Indigo zuzusetzen, womit ihre natürliche gelbbraune Farbe grün wird. Dies dient

gewiss zu nichts, aber die Käufer verlangen nun einmal aus Gewohnheit diese Farbe. Nach einigen Wochen setzen sich in der Seife eine Menge grösserer oder kleinerer weisser Körner ab, die eine Art unvollkommener Auskrystallisirung von talgsaurem und margarinsaurem Kali sind. Man hält dieses Körnige, was gewöhnlich durch Zusatz von Stärke nachgemacht wird, für ein Zeichen von guter Seife. Es beruht gänzlich auf der Güte und Menge des zugesetzten Talges. Von zu viel Talg wird die Seife im Winter hart, von zu wenig wird sie schleimig, zertheilt sich bei der Anwendung zum Waschen in Klümpchen, die sich nur langsam auflösen und dadurch verloren gehen, so dass von solcher Seife mehr verbraucht wird, als von richtig beschaffener. — Die grüne Seife enthält überdies, ausser ihren eigentlichen Bestandtheilen, das neugebildete Glycerin, alle Salze aus der Pottasche, welche beim Auslaugen des kaustischen Kalis aus dem Gemenge mit aufgenommen wurden, eine Portion kohlensauren Kali's, das theils nicht kausticirt wurde, theils sich nachher gebildet hat, so wie auch gewöhnlich einen geringen Ueberschuss von Kali. Die weiche Seife löst sich leicht im Wasser auf; die Auflösung schäumt stark, so dass sich daraus bei einer gewissen Concentration derselben die bekannten Seifenblasen bilden lassen; aber in einer bis zu einem gewissen Grade concentrirten Lauge von Kali ist die Seife unauflöslich und scheidet sich daraus in Klumpen aus. Man kann auf diese Art eine Seife reinigen, die wegen schlechter Bereitung zu viel Salze, oder selbst zu viel kaustisches oder kohlensaures Alkali enthält. Man nimmt den Seifenklumpen ab, lässt ihn abtropfen und lässt ihn wieder mit ein wenig Wasser zur gehörigen Consistenz zergehen. — Die weiche Seife löst sich vollkommen in Alkohol auf, und lässt dabei fremde Salze zurück. Thénard fand bei einer Analyse von grüner Seife, nach Abscheidung ihrer Salze, 9,5 Proc. Kali, 44,0 Proc. fette Säuren und 46,5 Proc. Wasser.

2) Harte Seife wird in südlichen Ländern gewöhnlich aus Baumöl und Natron, in Deutschland und den nördlichen Ländern aber gewöhnlich aus thierischem Fett gemacht. Entweder nimmt man hierzu unmittelbar kaustisches Natron, worin man das Baumöl durch Kochen zuerst mit schwacher, und dann mit stärkerer Lauge in Seife verwandelt, oder, wie es

gewöhnlich geschieht, man kocht zuerst eine Kaliseife, der man nach beendigter Seifenbildung feingeriebenes Kochsalz zusetzt, das von der Seife zersetzt wird und Chlorkalium und Natronseife bildet, die sich von der Mutterlauge ausscheidet und darauf schwimmt. Die Seife wird dann in eine Form ausgegossen, worin sie erstarrt und trocknet, und darauf mittelst eines Metalldraths in kleinere Stücke zerschnitten. Eine gute Seife hat eine weisse, etwas in's Gelbe ziehende Farbe, einen eigenen, nicht unangenehmen Geruch, einen schwach alkalischen, aber nicht scharfen oder salzigen Geschmack, ist in dünnen Scheiben durchscheinend, wenig schwerer als Wasser, fühlt sich trocken und nicht schlüpfrig oder fett an, wird nicht in der Luft feucht, sondern trocknet immer mehr aus, ohne sich dabei mit ausgewittertem Salz zu beschlagen, und löst sich in Wasser und in Alkohol ohne Zurücklassung von fremden Substanzen auf. Aus ihrer sehr verdünnten Auflösung schlägt sich saures talg- und margarinsaures Natron nieder. Sowohl weiche als harte Seife ist in gesättigten Salzauflösungen unauflöslich, und durch Zusatz von Kalisalzen zur Auflösung der weichen Seife, oder sowohl von Kali- als Natronsalzen zur Auflösung der harten Seife, wird sie niedergeschlagen, und enthielt die Auflösung nur wenig Seife, so besteht der Niederschlag dem grössten Theil nach aus den sauren Salzen der fetten Säuren, die, ohne sich aufzulösen, in kochendem Wasser schmelzen. Aus mehr concentrirten Auflösungen scheiden sich beide Seifenarten unzersetzt ab.

Im Handel haben wir mehrere Arten von harter Seife: nämlich *a)* weisse, spanische oder französische Seife, die aus Baumöl und Natron gewonnen wird. Die französischen Fabrikanten setzen gewöhnlich ⅕ Mohn- oder Rüböl zu, um das zu starke Eintrocknen der Seife zu verhindern, wodurch sie im Detailhandel beim Zerschneiden in kleinere Stücke zersplittert wird und verloren geht. *b)* Marmorirte Seife, auch venedische Seife genannt, die aus denselben Ingredienzien besteht, die aber entweder gleich ursprünglich Eisen (in Gestalt von Schwefeleisen, aufgelöst in dem dadurch grünlich gewordenen kaustischen Natron) enthält, oder der man eine Auflösung von Eisenvitriol innig beimengt. Beim Gestehen der Seife sondert sich die färbende Substanz in den bekannten

marmorirten

marmorirten Adern aus. Die Seife muss dazu beim Ausgiessen eine gewisse Consistenz haben. Ist sie zu dick, so wird die Masse gleichförmig gefärbt, ist sie zu dünn, so sinkt das Färbende zu Boden. c) Sogenannte russische Seife, ebenfalls eine weisse, aus Talg und Kali bereitete Seife. Als ein Product von thierischem Fett, gehört sie, so wie die gewöhnliche harte, aus thierischen Fetten bereitete Seife, eigentlich nicht hierher, aber nach der Verseifung sind alle diese Verbindungen von gleicher Art, nämlich Gemenge von den Salzen derselben fetten Säuren mit Natron oder Kali zur Basis. d) Durchsichtige Seife, aus Nierentalg und reinem, von fremden Salzen freiem Natron bereitet, die nach völligem Austrocknen wiederum in Alkohol aufgelöst, filtrirt, abgedampft und bei einer gewissen Concentration in Formen gegossen wird. Sie ist gelb oder gelbbraun, und bleibt nach dem Trocknen durchsichtig. e) Palmseife, die, wie die vorige, zu den Luxusseifen gehört, wird aus Palmöl und Natron gemacht. f) Verschiedene andere feine Seifenarten, wie z. B. Mandelseife, die aus gleichen Theilen zerkleinerter Oelseife und Talgseife bereitet wird, die man in 1 Th. aus bittern Mandeln und Rosenwasser gemachter Mandelmilch auflöst; Seifenkugeln, indem Seife in ganz wenig Wasser geschmolzen und mit Stärke zu einem Teig geformt wird, etc. Alle diese Seifenarten können dadurch wohlriechend gemacht werden, dass man bei ihrer Bereitung vor dem Gestehen flüchtige Oele zusetzt.

Von Oelseife haben wir folgende analytische Angaben:

	Marseiller [1].	Gewöhnl. französische [2].	Savon en table [3].	Marmorirte [3].
Natron	10,24	8,56	4,6	6
Oelsäure	59,20 }	60,94	50,2	64
Talgsäure	9,20 }			
Wasser	21,36	30,50	45,2	30

Die Seife wird zum Waschen, zum Walken des Tuchs, in der Heilkunde und Pharmacie etc. gebraucht. Die weiche Seife wäscht besser als die harte, weil sie gewöhnlich etwas mehr Alkali enthält. Sie wird zu gröberem Leinen und zum Walken angewendet. Die harte Seife dagegen wird

1) Braconnot. 2) Pelletier. 3) Thénard.

bei feineren Leinen, bei Baumwolle und Seide gebraucht. Die Anwendung der Seife zum Waschen gründet sich auf zwei Umstände: 1) auf ihr Vermögen, als emulsionsartige Auflösung fette Stoffe vom Zeuge aufzunehmen, die sich dadurch in dem Seifenwasser auflösen, und 2) auf die Leichtigkeit, mit der ihre aufgelösten Salze ihr Alkali fahren lassen, welches dadurch in freiem Zustand auf die Unreinigkeiten im Zeuge wirkt, die sich mit dem Alkali zu theils auflöslichen, theils solchen Verbindungen vereinigen, die nicht mehr am Zeuge haften, während eine entsprechende Menge der Seife in zwei- oder vierfach öl- und margarinsaure Salze übergeht. Die fetten Säuren tragen in letzterem *Falle* nichts zum Waschen bei, weil sie so gut wie ohne Alkali abgeschieden werden. Man könnte daher sagen, das Alkali sei für sich allein ein wohlfeileres Waschmaterial; aber mit Kohlensäure verbunden, löst es weniger auf, *weil* die Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur weniger leicht ausgetrieben, als das neutrale ölsaure Salz *zersetzt wird.* Kaustisches Kali aber übt seine Verwandtschaft auf das Zeug selbst aus, welches dadurch zerstört oder wenigstens, beim öfteren Waschen mit verdünntem kaustischen Alkali, spröde wird. Bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einem Dampfbad, thut kohlensaures Alkali dieselbe Wirkung, wie Seife, weil dann die Kohlensäure ausgetrieben wird; hierauf gründet sich Chaptal's Methode zu waschen, *wobei das* in eine schwache Lauge von kohlensaurem Natron getauchte Zeug einige Stunden lang den Dämpfen von kochendem Wasser ausgesetzt wird. Da sich beim Waschen mit Seife das Ausziehen der Unreinigkeiten auf die Ausfällung auch von saurem ölsauren Kali gründet, so geht auch daraus die Nothwendigkeit hervor, dieses schleimige, sich auf das Zeug leicht befestigende Salz wegzuschaffen, und das gewaschene Zeug lange und gut in reinem Wasser auszuspühlen, wenn es nicht nach dem Trocknen nach Seife riechen soll, welcher Geruch sowohl den sauren Salzen der Oelsäure, als der freien Säure selbst angehört.

Wasser, welches zweifach kohlensaures Alkali, oder Kalkerde, schwefelsaure, salpetersaure oder andere Erdsalze aufgelöst enthält, wie z. B. Quell- und Meer-Wasser taugt nicht zum Waschen mit Seife, weil sich, durch die fetten

Säuren mit den Erden gebildete, unauflösliche Salze auf das Zeug niederschlagen und darauf befestigen, die sich nicht wegspühlen lassen; aber solches Wasser kann zu diesem Endzweck gebraucht werden, wenn die Erdsalze z. B. im Meerwasser zuvor durch eine geringe Menge kohlensauren oder besser kaustischen Alkali's im Kochen zersetzt werden, oder im Brunnenwasser die freie Kohlensäure zuvor durch einen sehr geringen Zusatz von kaustischem Alkali oder selbst Kalkmilch gesättigt wird. Was das Meerwasser betrifft, so bewirkt sein Kochsalzgehalt, dass es nach der Zersetzung der Erdsalze nicht so viel Seife auflösen kann, als das durch Ausfällen gereinigte Brunnenwasser. Werden die Erdsalze nicht mit reinem Alkali ausgefällt, so zersetzt dasselbe eine weit grössere Menge harter Seife, als diese für sich ausfällen können, und das Wasser wird, nach Vauquelin's Versuchen, alkalisch. — Wasser, in welchem sich Seife nicht ohne Zersetzung auflösen lässt, pflegt man gewöhnlich *hartes* Wasser zu nennen.

3) *Bleipflaster* und *unauflösliche Seifen*. *Bleioxydseife* wird gewöhnlich Bleipflaster (*Emplastrum oxydi plumbici*) genannt, und durch Kochen von 5 Th. feingeschlämmten Bleioxyds mit 9 Th. Baumöls und Wasser, das nach und nach zugesetzt wird, erhalten. Dabei verwandelt sich das Oel vollständig in eine Seife, während sich das Glycerin in dem Wasser auflöst, das man hauptsächlich nur wegen seiner Verdampfung, zur Mässigung der Hitze und zur Verhinderung des Anbrennens zusetzt. Man darf das Wasser niemals völlig verdampfen lassen, sondern muss immer neues, aber kochendes Wasser so oft zusetzen, als es sich zu sehr zu vermindern anfängt. Ist es gänzlich verdampft, so muss das Gefäss, vor dem Zusatze, von neuem abgekühlt werden, weil die Masse leicht so heiss geworden sein kann, dass sie überkocht, oder das Wasser sich mit Explosion verflüchtigt und die Masse umherwirft. Sobald die Verseifung vollständig vor sich gegangen ist, was man leicht an einer kleinen, in Wasser getropften Probe an ihrer Gleichförmigkeit und daran erkennt, dass sie sich kneten lässt, ohne an den Fingern zu kleben, so lässt man die Msse erkalten und giesst die Auflösung von Glycerin ab. Die Wirkung des Wassers hierbei scheint eine zweifache zu sein

erstlich dient es durch seine Abdunstung zur Mässigung der Temperatur, wodurch das Anbrennen der Masse verhindert wird; und zweitens vereinigt sich durch seine Vermittelung das Bleioxyd mit den fetten Säuren, denn wir haben bereits gesehen, dass ohne die Gegenwart von Wasser selbst die schon fertig gebildeten Säuren durch Schmelzung sich nur mit der Menge Bleioxyds verbinden, die zur Bildung des neutralen Salzes nöthig ist. Dessen ungeachtet ist es möglich, Bleipflaster ohne Wasser zu erhalten; aber dann liefert das Oel, nach Gusserow, etwas andere Producte und kein Glycerin, es bildet sich nämlich Essigsäure, unter deren Vermittelung die basische Verbindung entsteht. Um *Bleipflaster* auch ohne Wasser durch vorsichtiges Erhitzen des Oels zu bereiten, setzt man, gerade wenn das Oel zu kochen anfangen will, das Oxyd nach und nach in kleinen Antheilen unter beständigem Umrühren zu. Dies soll ein weisseres Product geben, verlangt aber, wenn es nicht anbrennen *soll*, viel Vorsicht. Bleipflaster ist hellgelb, in der *Kälte spröde*, erweicht in der Wärme, und wird bei noch höherer Temperatur klebrig, und schmilzt zuletzt zu einer undurchsichtigen Masse. In Wasser ist es unauflöslich, in Alkohol nur wenig auflöslich. Leinöl gibt ein noch leicht schmelzbareres und weicheres Pflaster als Baumöl. Das Bleipflaster ist als ein Gemenge von den zu einem Drittheil mit den fetten Säuren gesättigten Bleioxydsalzen zu betrachten, worin nämlich die Säuren 3 Mal so viel Basis, wie in den neutralen Salzen aufnehmen. Die neutrale Verbindung entsteht durch Fällung einer Bleizucker-Auflösung mit einer Auflösung von harter Seife; sie ist weiss, zähe, in der Wärme klebrig und wird durch Schmelzen durchsichtig.

Das Bleipflaster macht die Basis eines grossen Theiles der zusammengesetzten Pflaster aus, und nimmt auf diese Art die äusserlich auf die Haut anzuwendenden Heilmittel auf.

Baryt-, *Strontian-* und *Kalk-Seife* werden niedergeschlagen, wenn eine Auflösung von den Salzen dieser Erden kochendheiss mit einer Auflösung von Seife vermischt wird. Der Niederschlag ist weiss, riecht nach Seife, schmilzt schwer und ist weder in Wasser noch Alkohol auflöslich.

Talkerdeseife entsteht auf gleiche Weise. Sie ist weiss,

glatt, schmilzt bei gelinder Wärme, und wird beim Erkalten durchsichtig, blassgelb und spröde; ist in Alkohol und fetten Oelen auflöslich.

Thonerdeseife bildet einen weissen, nach dem Trocknen weich und biegsam werdenden Niederschlag, schmilzt zu einer durchsichtigen gelben Masse, und ist in Wasser, Alkohol und Oelen unauflöslich.

Manganseife fällt weiss nieder, wird aber an der Luft rothbraun, trocknet zu einer spröden, beim Schmelzen rothbraun werdenden Masse ein. Nach Scheele bekommt man eine Art von Pflaster, wenn man 4 Th. Baumöl mit 1 Th. Braunstein kocht.

Zinkseife bildet sich durch Kochen von Zinkoxyd mit Oel und Wasser, und ist bei +100° fast flüssig. Als Niederschlag ist sie weissgelb, und trocknet zu einer spröden Masse ein.

Eisenoxydseife fällt, bei Anwendung eines Eisenoxydulsalzes, weiss nieder, wird aber rothbraun, ist zähe, leicht schmelzbar, in fetten Oelen und in Terpenthinöl leicht auflöslich.

Kobaltseife ist schmutzig-bleigrau, unauflöslich und wird beim Trocknen schwarz.

Kupferoxydseife schlägt sich beim Vermischen von Kupfervitriol mit Seifenauflösung nieder. Sie ist grün und nach dem Trocknen spröde; ist etwas in Alkohol, besser aber in Aether und fetten Oelen auflöslich. Thénard und d'Arcet haben eine Anwendungsart der Kupferoxydseife angegeben. Man macht mit Leinöl und kaustischem Natron eine Seife, schlägt diese mit einer Auflösung von 4 Th. Kupfervitriol und 1 Th. Eisenvitriol nieder, wäscht die Seife aus, trocknet sie, und löst 16 Th. davon in 30 Th. Leinölfirniss (durch Kochen von 4 Th. Oel mit 1 Th. feingeriebener Bleiglätte erhalten) auf, und setzt zugleich 10 Th. Wachs zu. Mit diesem geschmolzenen Gemische tränkt man Gegenstände von Gyps, indem man dieselben zuvor bis +80° — 90° erwärmt hat, und sie dann eine Zeit lang in dieser Temperatur erhält, bis sich die Masse eingesogen hat. Sie werden dadurch broncirt, zumal wenn die hervorstehenden Theile vorher mit etwas hellem Musivgold oder feingeriebenem Blatt-

gold gerieben werden; sie können dann ohne Nachtheil dem Einfluss der Luft und des Wassers ausgesetzt werden.

Wismuthpflaster wird, wie das Bleipflaster, mit Wismuthoxyd erhalten.

Quecksilberoxydpflaster soll auch beim Kochen von Quecksilberoxyd mit Oel und Wasser gebildet werden können, enthält aber dann wahrscheinlich Oxydul. Aus einer Auflösung von Quecksilberchlorid (Sublimat) niedergeschlagen, bildet es eine weisse, glatte, schwer trocknende Seife, die in der Wärme schmilzt und im Lichte grau wird.

Silberoxydseife fällt weiss nieder, wird aber in der Luft roth. Beim Schmelzen schwärzt sie sich, wahrscheinlich durch theilweise Reduction des Metalles.

Goldoxydseife fällt weiss nieder, ist schlüpfrig und wird bald dunkel purpurfarben.

Einfluss der Säuren bei der Zersetzung der *Oele*.

Der Einfluss der Säuren auf die Oele ist von Frémy studirt worden. Seine Versuche wurden eigentlich nur mit Baumöl und Mandelöl angestellt, da ihm aber diese ein gleiches Resultat gaben, so schliesst er, dass das Verhalten anderer Oele damit identisch sein möchte. Wird Baumöl mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelsäure nach und nach in kleinen Portionen vermischt und dabei abgekühlt, damit sich das Gemische nicht erhitzen kann, so wird die Masse nach einigen Augenblicken zähe, und die wechselseitige Einwirkung ist nun schon beendet. Man vermischt die Masse dann sehr genau mit dem 6fachen Volum des angewandten Oels an Wasser, und lässt sie hierauf in Ruhe. Dabei trennt sie sich in eine obere, syrupsdicke, leichtere Schicht, und in eine dünne, wasserhaltige schwerere. Diese letztere enthält freie Schwefelsäure und Glycerinschwefelsäure. Die oben aufschwimmende Flüssigkeit ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit neu gebildeten fetten Säuren, welche sich nicht in Wasser auflöst, bevor nicht die freie Schwefelsäure abgeschieden worden ist; nachdem sie aber ein Paar Mal mit Wasser abgespült ist, löst sie sich darin auf, und lässt man diese Lösung einige Tage ungerührt stehen, so scheiden

sich zwei von den fetten Säuren aus der Verbindung mit Wasser, worin die Schwefelsäure und die dritte fette Säure aufgelöst bleibt, aus. Die abgeschiedenen fetten Säuren entsprechen der Talgsäure und der Margarinsäure, sind aber mit diesen nicht identisch. Sie können durch Auflösen in kochendem Alkohol getrennt werden, indem die eine Säure sich beim Erkalten ausscheidet und die andere durch Verdunstung des Alkohols erhalten wird. Die Säure, welche beim Erkalten sich ausscheidet, hat Frémy *acide hydrostéarique* genannt. Vorläufig wollen wir sie

Uebertalgsäure nennen. Sie ist fest, weiss, unlöslich im Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, woraus sie in Warzen auskrystallisirt. Sie schmilzt bei + 54°, und wird so klar, wenn sie erstarrt, dass sie beinahe wie Wachs aussieht. Dem grössten Theil nach kann sie unverändert überdestillirt werden, wiewohl sie bei verstärkter Hitze einige Zersetzung erleidet. Diese Säure besteht aus 73,82 Kohlenstoff, 12,44 Wasserstoff und 13,73 Sauerstoff = $C^{35} H^{72} O^{5}$, und enthält dasselbe Radical, wie die Talgsäure, verbunden mit der doppelten Menge Sauerstoff, was die Veranlassung zu dem Namen gegeben hat, womit wir den französischen übersetzen. Zufolge der dürftigen Angaben, welche wir bis jetzt über diese Säure erhalten haben, verliert dieselbe bei ihrer Verbindung mit Basen ½ Atom Wasser, ohne dass man aus den Angaben richtig beurtheilen kann, ob damit gemeint sei, dieses halbe Atom Wasser sei mit der Säure verbunden, deren Zusammensetzung eben angeführt wurde, oder ob die Säure in ihren Salzen aus $C^{35} H^{71} O 4\frac{1}{2}$ bestehe, was in der That ein höchst ungewöhnliches, selbst wenig wahrscheinliches Verhältniss sein würde. Ihre Salze mit alkalischer Basis sind allein nur auflöslich. Sie werden aus Alkohol krystallisirt erhalten.

Die andere Säure hat Frémy *acide metamargarique* genannt, wir wollen sie mit

b. Margarinsäure (metamorphische Margarinsäure) bezeichnen. Diese Säure ist weiss und krystallinisch. Sie schmilzt bei + 49°, und in dünnen Schichten wird sie bei dem Abkühlen durchscheinend und strahlig. Sie ist ziemlich schwerlöslich in Aether, bei dessen Verdunstung sie in grossen Warzen anschiesst. Die krystallisirte Säure besteht aus

75,5 Kohlenstoff, 12,6 Wasserstoff und 11,9 Sauerstoff = $C^{35}H^{70}O^{4\frac{1}{2}}$. Wird sie mit Basen verbunden, so verliert sie 1½ Atome Wasser und wird zu $C^{35}H^{67}O^{3}$; sie ist also mit der Margarinsäure isomerisch, daher der für sie gewählte Name.

Die dritte, der Oelsäure entsprechende Säure, welche in dem Wasser neben überschüssiger Schwefelsäure aufgelöst enthalten ist, kann daraus abgeschieden werden, wenn man die saure Flüssigkeit einige Minuten lang kocht, wobei sie eine schwach gelbliche ölartige Säure absetzt, woraus sich, wenn man sie 2 bis 3 Grade unter 0° abkühlt, noch eine kleine Portion von den vorhergehenden Säuren in fester Form abscheidet. Diese Säure nennt Frémy *acide hydrooléique;* nach ihm besteht sie aus 73,9 Kohlenstoff, 11,7 Wasserstoff und 14,4 Sauerstoff = $C^{35}H^{66}O^{5\frac{1}{2}}$, so dass, wenn man 3 Atome Wasser davon wegnimmt, ½ Atom Oelsäure übrig bleibt. Bei der Destillation wird diese Säure zersetzt in Kohlensäuregas und in ein Oel, welches aus zwei (*vielleicht* auch aus mehreren) verschiedenen flüchtigen Oelen besteht, wovon das eine bei 55° kocht, und das andere bei + 100°; beide besitzen keine Farbe, aber einen durchdringenden Geruch, und sind unter sich, sowie auch mit ölbildendem Gase, isomerisch, bestehen also aus CH^{2}. Wird diese Säure mit Schwefelsäure verbunden, und mit ein wenig Wasser gewaschen, so erhält man eine aus beiden zusammengesetzte Säure, die sich, nach Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure, in Wasser auflöst, und daraus durch Schwefelsäure wieder gefällt werden kann. Ihr Geschmack ist nicht scharf sauer, aber ziemlich bitter. Auch ist sie in Alkohol löslich. Die Lösung derselben im Wasser wird bei der Aufbewahrung allmälig zersetzt, die fette Säure schwimmt dann oben, und die Schwefelsäure findet sich frei in der Flüssigkeit. Bei + 100° erfolgt die Zersetzung schnell. Dabei entwickelt sich ein ätherartiger Geruch. Diese Säure bildet eigenthümliche Salze, worin 2 Atome der fetten Säure mit 1 Atom Schwefelsäure verbunden zu sein scheinen. Das Kali- und Natronsalz krystallisiren nicht, das Kalkerdesalz krystallisirt mit 2 Atomen Krystallwasser.

Pelouze hat ferner gefunden, dass die Salzbilder, besonders das Brom, das Glycerin auf eine solche Weise zer-

setzen, dass sie daraus 3 Atome Wasserstoff ausscheiden, die in Gestalt von Wasserstoffsäure fortgehen, und dass diese darin durch 3 Atome der Salzbilder ersetzt werden. Hier haben wir also eine Substitution des Wasserstoffs durch eine gleich grosse Anzahl von Atomen der Salzbilder. Die Bromverbindung besteht also aus $C^6H^{11}O^5 + 3Br$. Wird diese mit Kali behandelt, so bildet sich Bromkalium, wobei der Sauerstoff des Kali's das Uebrige in eine eigenthümliche, noch nicht untersuchte Säure verwandelt, die sich mit dem Kali zu einem Salz verbindet. Chlor gibt dieselbe Art von Verbindung, wie das Brom, Jod löst sich aber nur in dem Glycerin mit gelber Farbe auf, ohne auf seine Zusammensetzung einzuwirken.

Salpetrige und *schweflige Säure* dagegen bringen eine ganz andere Veränderung verschiedener fetten Oele hervor. Da diese bei beiden Säuren identisch ist, so werde ich hier die Versuche mit der salpetrigen Säure anführen. S. 498 erwähnte ich einer Prüfungsart des unverfälschten Baumöls. Diese Probe gründet sich auf die Eigenschaft der salpetrigen Säure, einen grossen Theil der fetten Oele, nicht aber verschiedene andere, zum Erstarren zu bringen. Hierzu ist nur eine kleine Menge salpetriger Säure erforderlich, die dabei nicht zersetzt wird, sondern deren Wirkung ganz und gar eine katalytische zu sein scheint. Diese Wirkung der salpetrigen Säure, sowie auch der schwefeligen Säure, ist von Boudet entdeckt worden, indem er untersuchen wollte, was bei der erwähnten Probe des Baumöls eigentlich vorgehe; sie besteht nämlich darin, dass man das Baumöl mit einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure vermischt, worauf es nach einer Weile zu einem festen Fett erstarrt. Hierbei fand er, dass diese Wirkung nicht der Salpetersäure, auch nicht dem Quecksilber sondern einer Portion salpetriger Säure angehört, die sich in der Flüssigkeit gebildet hat. Die Erstarrung kann mit der grössten Leichtigkeit hervorgebracht werden, wenn zu rauchender Salpetersäure ein wenig schwächere Salpetersäure gesetzt und nun damit das Oel vermischt, oder wenn Baumöl über Quecksilber der Einwirkung von Stickoxydgas, zu dem man allmälig das halbe Volum Sauerstoff zulässt, ausgesetzt wird. Die Gase werden absorbirt, und das Oel ist nach einiger Zeit erstarrt. Die Erstarrung selbst beruht nicht auf einer Verbindung mit salpetriger Säure, denn

man findet den festen Körper nicht damit verbunden, und eben so wenig auf einer durch die salpetrige Säure bewirkten Oxydation, denn schwefelige Säure bewirkt ganz dieselbe Veränderung. Auch beruht sie nicht auf der Menge der Säure, denn schon 1/100 vom Gewicht des Oels rauchender Säure ist hinreichend, diese Veränderung hervorzubringen, die sich nur langsamer einstellt und später beendigt ist, wenn die Quantität der Säure gering war. Mit so viel Säure, dass das Oel sie zu zersetzen anfängt, wird die Erscheinung ganz verfehlt, wenn nicht die Einwirkung der Säure sogleich durch viel hinzugegossenes Oel gedämpft wird. Gleichwohl entsteht, mit 1/4 Procent vom Gewicht der Säure an Oel, keine sichtbare Veränderung; mit 1/2 Procent gesteht die Masse nach 7 1/2 Stunden, mit 1 Procent nach 2 Stunden und 10 Minuten, und mit 3 Procent nach 1 Stunde und 13 Minuten. Diese Veränderung ist auch mit einer Veränderung der Farbe begleitet; diese ist zufällig, und mit Alkohol lässt sich das Färbende aus der erstarrten Masse ausziehen. Auf Elain übt die salpetrige Säure ganz dieselbe Wirkung wie auf Stearin aus, so dass von beiden derselbe Körper hervorgebracht wird. Die Oele, mit denen Boudet das Erstarrungs-Phänomen erhielt, waren, nach der Ordnung der Schnelligkeit, womit es eintrat, folgende*): Das Oel von Acaciennüssen erstarrte in 43 Minuten, Baumöl in 73, Haselnussöl in 1 Stunde und 43 Minuten, Bittermandelöl desgleichen, Ricinusöl in 10 Stunden und 3 Minuten, und Kolsaöl in 40 Stunden. Leinöl, Hanföl, Wallnussöl, Mohnöl und Buchennussöl erstarrten nicht. Daraus scheint zu folgen, dass diese Eigenschaft nicht den trocknenden Oelen angehöre, wovon jedoch das Ricinusöl, wie überhaupt von den Oelen, eine Ausnahme macht.

Die Ursache dieser Erstarrung der Oele ist die Bildung eines eignen Körpers, den Boudet *Elaïdin* nennt, und von dem er annimmt, dass er in allen derselbe sei (ausgenommen im Ricinusöl, worin er verschieden ist), und dass er sich durch einen Einfluss der salpetrigen Säure oder schwefeligen Säure bilde, der analog mit dem sei, wodurch Stärke von Säuren in Gummi und Zucker verwandelt werden. Die

*) Zur Erstarrung wurden auf 100 Gran Oel 12 Gran einer Salpetersäure angewendet, die 8 Gran wasserfreie salpetrige Säure enthielt.

nicht trocknenden Oele nehmen durch diese Verwandlung eine gelbe oder grünliche Farbe und den Geruch nach Axungia nitrica an, und setzen auf ihrer Oberfläche eine leichte weisse Efflorescirung ab. Das Ricinusöl erstarrt sehr spät, wird gelblich, halbdurchsichtig, wachsähnlich, und scheint Streifen einer verwirrten Krystallisation zu enthalten. Den Körper, der sich im Ricinusöl bildet, nennt Boudet *Palmin*. Durch grösseren Säurezusatz lässt sich die Erstarrung des Ricinusöls nicht beschleunigen, denn setzt man mehr als 5 Procent hinzu, wobei es nach 7 Stunden erstarrt, so können im Oel leicht solche Veränderungen entstehen, dass man wenig oder kein Palmin erhält. Mit 33 Procent Säure erhält man eine schmierige Masse, die sich erhitzt und kein Palmin gibt.

Thierisches Fett erleidet durch salpetrige Säure eine ähnliche Solidification; das Product davon ist aber nicht von Boudet untersucht worden.

Die näheren Untersuchungen über das Elaïdin hat Boudet nur mit dem aus dem Baumöl dargestellten ausgeführt. Man erhält es am besten auf folgende Weise: Man destillirt salpetersaures Bleioxyd in einer Retorte, und fängt die so entwickelte Säure in einer Vorlage auf, die eben so viel Salpetersäure von 1,35 spec. Gew., als das Bleisalz betrug, enthält; hierdurch bekommt man aus dem Bleisalz ⅕ vom Gewicht der Säure salpetriger Säure. Von dieser Säure kann man ½ bis 3 Procent vom Gewicht des Baumöls anwenden und schüttelt damit das Baumöl von Zeit zu Zeit, bis es zu erstarren anfängt, worauf man es in Ruhe lässt. Die erstarrte Masse erhitzt man mit Alkohol von 0,833 so, dass sie farblos wird; nach Abgiessung des Alkohols und nach dem Trocknen breitet man sie auf Löschpapier und presst sie aus, wodurch sich eine geringe Menge eines liquiden, ölartigen Körpers in das Papier zieht. Dieser liquide Körper, der eben so neu und interessant wie das Elaïdin sein kann, scheint nicht Boudet's Aufmerksamkeit auf sich gezogen zu haben. Die ausgepresste Masse ist Elaïdin. Es ist weiss, fettartig, schmilzt bei + 36°, röthet nicht Lackmuspapier, und ist in Wasser unauflöslich; kochender Alkohol von 0,8935 spec. Gew. löst dem Gewicht nach ½ Procent auf, welches beim Erkalten der Flüssigkeit dieselbe trübt, ohne zu krystallisiren. In Aether ist es nach allen Verhältnissen löslich. Bei der trock-

nen Destillation wird es zersetzt. Nachdem die erste Hälfte übergegangen ist, hat man ein gelbliches Destillat erhalten, welches beim Erkalten butterartig erstarrt und aus Brandölen besteht, die eine krystallisirende Säure enthalten, die auch durch Verseifung des Elaïdins erhalten wird. In der zweiten Hälfte bekommt man ein brauneres Liquidum, welches die unter den Producten des destillirten Fetts befindliche, der Benzoësäure ähnliche Säure enthält. In der Retorte bleibt sehr wenig Kohle. Das Verhalten des Elaïdins zu concentrirten Säuren ist nicht angegeben. Von Alkalien wird es, vor der Reinigung mit Alkohol, ziegelroth, welche Farbe nur von der Reaction des Alkali's auf den Farbstoff herrührt. Das *reine* Elaïdin wird nicht davon gefärbt, aber allmälig verseift. 4 Theile Elaïdin mit 1 Th. Kalihydrat oder Natronhydrat und 2 Th. Wasser verseifen sich leicht, unter Bildung von Oelzukker. Das Elaïdin wird dabei in eine eigenthümliche *fette* Säure, die *Elaïdinsäure* verwandelt. Die Seife ist, *besonders* in warmem Wasser löslich, scheidet sich *aber aus der* Lösung ab, wenn man diese mit Kochsalz sättigt.

Die Elaïdinsäure wird erhalten, wenn eine warme Auflösung dieser Seife mit überschüssiger Salzsäure versetzt wird. Die fette Säure scheidet sich in Gestalt eines Oels ab, welches beim Erkalten zu einer festen, krystallinischen Masse erstarrt. Aus den Destillations-Producten des Elaïdins wird sie erhalten, wenn die zuerst übergegangene Hälfte auf Löschpapier gelegt und das Brandöl ausgepresst, die Säure in Alkohol aufgelöst und krystallisirt wird. Sie bildet kleine glänzende Schuppen, ähnlich der Borsäure.

Die so erhaltene Säure ist wasserhaltig und enthält 2,56 Procent Wasser oder 1 Atom, welches nur durch Zusatz einer Basis abscheidbar ist. Sie schmilzt bei + 44° und ist dem grössten Theil nach unverändert destillirbar. Alkohol von 0,833 und darüber vermischt sich nach allen Verhältnissen damit, so, dass schon von 1 Th. Alkohol 3 Theile Elaïdinsäure flüssig werden. Eben so verhält sie sich zu Aether. In der Wärme zersetzt sie kohlensaure Salze und verbindet sich mit der Base. Sie enthält keinen Stickstoff. Ihre Sättigungs-Capacität, aus der Analyse des Silbersalzes bestimmt, ist 2,395, wobei jedoch ein Fehler vorgekommen sein muss, da der bei derselben Analyse gefundene Wassergehalt um ⅓ zu

niedrig ausgefallen ist. Die elaïdinsauren Alkalien werden erhalten durch Digestion der Säure mit überschüssigem kohlensaurem Alkali, Eintrocknen damit und Auskochen des Rückstandes mit Alkohol, aus dessen gesättigter Lösung beim Erkalten das Salz in silberglänzenden Blättchen anschiesst. Auch in kochendem Wasser ist es leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen Nadeln. Enthält die Flüssigkeit sehr wenig, z. B. nur 1/1000 Salz, so ist sie in der Wärme klar, setzt aber beim Erkalten kleine Schuppen eines dem Margarin ähnlichen sauren Salzes ab. Das *Kali-, Natron- und Ammoniaksalz* verhalten sich einander ziemlich gleich. Das *Talkerdesalz* scheidet sich schwer aus der Flüssigkeit ab, worin es jedoch nicht löslich zu sein scheint. Es ist selbst in Alkohol schwer löslich. Das *Bleioxydsalz* ist in Wasser unlöslich, aber in Alkohol etwas löslicher als das Vorhergehende. Die Salze mit *Quecksilberoxyd* und mit *Silberoxyd* sind unlöslich.

Aus dem Ricinusöl erhält man das Palmin auf dieselbe Art, wie das Elaïdin aus dem Baumöl, nur erfordert die Bereitung längere Zeit. Es besitzt andere Eigenschaften wie das Elaïdin. Die Art seiner Reinigung ist nicht angegeben, wenn sie nicht darunter verstanden ist, dass es sich aus einer gesättigten Auflösung in kochendheissem Alkohol in opalinischen, nicht im Mindesten krystallinischen Körnern, die sich auspressen lassen, absetzt. Es ist völlig weiss, wachsähnlich, und riecht eigenthümlich. Es schmilzt zwischen + 62° und 66°. In Alkohol leicht löslich; bei + 30° nimmt Alkohol von 0,833 sein halbes Gewicht davon auf, kochender Alkohol weit mehr, Aether fast nach allen Verhältnissen. Bei der Destillation gibt es keine Säure von der Beschaffenheit wie die, welche sich durch Verseifung daraus bildet; sondern die erste Hälfte ist ein eignes, bräunliches, flüssiges Oel, welches etwas nach Palmin riecht. Alsdann bläht sich die Masse in der Retorte auf, und ist dann von gleicher Natur, wie die, welche unter gleichen Umständen von unverändertem Ricinusöl erhalten wird. Beim Umdestilliren mit Wasser gibt das braune Oel dasselbe flüchtige Oel, welches man von Ricinusöl erhält, und auf dem Wasser bleibt ein saures Fett, welches in Alkohol und in verdünntem kaustischen Kali löslich, aber nicht

weiter untersucht ist, als dass es nicht die Säure enthält, die durch Verseifung des Palmins gebildet wird.

Mit kaustischem Kali verseift sich das Palmin leicht, und verbreitet dabei stark seinen eigenthümlichen Geruch. Die Seife ist in Wasser und in Alkohol löslich, und kann durch Kochsalz daraus abgeschieden werden. Wird diese Verbindung in kochendem Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt, so erhält man *Palminsäure*, die mit Wasser ausgewaschen und darauf ausgepresst wird. Durch Auflösung in Alkohol und freiwilliges Verdunsten kann sie krystallisirt erhalten werden. Bisweilen scheidet sich ein Oel ab, welches eine Verbindung der Säure mit Alkohol zu sein scheint und auf der Flüssigkeit schwimmt. Sie bildet strahlenförmig vereinigte Gruppen von Nadeln. Schmilzt bei + 50°. Bei der Destillation wird der grösste Theil davon in dasselbe flüchtige Oel verwandelt, welches bei der Destillation des *Palmins* entsteht, und es geht kaum 1/10 der Säure unverändert über. Sie löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Alkohol von 0,916 löst bei + 50° 1/4 seines Gewichts Palminsäure auf. Sie röthet stark Lackmuspapier und zersetzt in der Wärme kohlensaure Alkalien. Die krystallisirte Säure besteht aus 1 Atom Säure und 1 Atom Wasser, welches letztere auf 100 Th. Säure 3,875 ausmacht. Die Sättigungscapacität der Säure, bestimmt nach der Analyse des *Silbersalzes*, ist 3,432. Die neutralen Salze der Palminsäure mit Alkalien werden wie die elaïdinsauren Salze bereitet; sie krystallisiren aber nicht und reagiren alkalisch. Mit Ueberschuss an Säure erhält man sie aus einer Lösung in Alkohol krystallisirt. Mit Kalkerde, Talkerde, Bleioxyd und Kupferoxyd gibt sie, durch doppelte Zersetzung, Salze, die mehr oder weniger in kochendem Alkohol löslich sind, und aus der Lösung durch freiwillige Verdunstung besser als durch Abkühlen der gesättigten Lösung erhalten werden. Das Talkerdesalz ist in warmem Alkohol leicht löslich, reagirt alkalisch und schmilzt unter + 100°. Das Kupferoxydsalz ist grün und wird, wenn es lange mit Alkohol gekocht wird, unter Absetzung von Kupferoxyd zersetzt. Das Silberoxydsalz ist in Alkohol und Wasser unlöslich, wird aber von Ammoniak gelöst.

Flüchtige Oele.

Die flüchtigen Oele kommen in allen riechenden Pflanzen vor, von deren Wohlgeruch sie, durch ihre beständige Verdunstung, die Ursache sind. Sie finden sich in allen Theilen der Pflanzen, aber bei der einen ist das flüchtige Oel in diesem, bei der anderen in jenem Theil enthalten. Gewisse Pflanzen, wie z. B. Thymian, enthalten in allen ihren Theilen flüchtiges Oel; bei einigen ist es in den Blumenkronen, bei anderen in den Samen, bei noch anderen in den Blättern, in der Wurzel, in der Rinde enthalten. Bisweilen ist es der Fall, dass bei einer und derselben Pflanze verschiedene Theile auch verschiedene Oele enthalten; so hat z. B. der Pomeranzenbaum ein verschiedenes Oel in den Blüthen, in den Baumblättern und in den Schaalen der Früchte. Die Menge von flüchtigem Oel ist sehr verschieden, nicht allein bei ungleichen Pflanzen, sondern auch bei einer und derselben Species, je nach dem Erdreich und besonders nach dem Klima, indem sich in den warmen Ländern die flüchtigen Oele in den Pflanzen in weit grösserer Menge, als in den gemässigten und kalten, entwickeln. Bei verschiedenen Pflanzen ist das flüchtige Oel in eigenen Gefässen eingeschlossen, von denen es so gut umschlossen wird, dass die Pflanzen vertrocknen können, ohne dass das Oel verdunstet, und sich Jahre lang aufbewahren lassen, ohne dass es durch Einwirkung der Luft gänzlich zerstört wird. Bei anderen Arten, und vorzüglich in den Blüthen, bildet es sich auf der Oberfläche selbst, um in demselben Augenblick zu verdunsten.

Die flüchtigen Oele gewinnt man gewöhnlich durch Destillation, indem die Pflanze in einem Destillationsapparat mit Wasser übergossen und dieses abdestillirt wird, mit dem dann zu gleicher Zeit das Oel übergeht. Die meisten, in der Heilkunde angewendeten flüchtigen Oele werden aus trocknen Pflanzen destillirt; einige, wie z. B. das Pomeranzenblüthöl und Rosenöl, müssen aus frischen oder eingesalzenen Blumenblättern destillirt werden.

Die Oele sind für sich nicht so flüchtig, wie das Wasser; aber beim Kochen verdampfen sie in dem sich bildenden Wassergase, und wenn sich dann das aus Wasser und Oel gemengte Gas im Kühlapparat des Destillationsgefässes con-

densirt, so trennen sie sich, und das Oel schwimmt auf dem überdestillirten Wasser oder sinkt darin unter. Gewisse Oele sind weniger flüchtig und gehen schwer über; man setzt dann zum Wasser Kochsalz, dessen gesättigte Auflösung erst bei + 109°,7 kocht, wodurch das Ueberdestilliren des Oels durch die höhere Temperatur erleichtert wird. Setzt man bei diesen Destillationen zu viel Wasser zu den Pflanzen, so bekommt man kein Oel, weil es in einem gewissen Grade in Wasser auflöslich ist, und weil, wenn Gas vom Oel und vom Wasser in diesem Verhältnisse übergehen, das Condensirte nur eine solche Auflösung ohne Ueberschuss von Oel wird. Setzt man dagegen zu wenig Wasser zu, so geschieht es leicht, dass sich die eingelegte Pflanze an dem Boden festsetzt, anbrennt, und das Destillat durch eingemengtes brenzliches Oel verdirbt. Da aber die Menge des überdestillirenden Wassers nicht sowohl auf der des zugesetzten Wassers, als vielmehr auf der Grösse der erhitzten *Oberfläche* beruht, so geht daraus hervor, dass man durch *die Gestalt* der Destillirblase diesem Uebelstande abhelfen kann, weil, je schmaler und höher die Blase, innerhalb einem gewissen Verhältnisse, wird, man um so mehr aus gegebenen relativen Mengen von Pflanzensubstanz und Wasser die Menge des überdestillirenden Wassers vermindern und die des Oels vermehren kann. Daraus folgt, dass die zum Branntweinbrennen am besten sich eignenden Destillirblasen, d. h. die sehr weiten und niedrigen, zur Gewinnung der flüchtigen Oele unvortheilhaft sind, weil in denselben das Wasser in einem zu grossen Verhältniss zum Oel überdestillirt. Auch hat man versucht, in den nicht angefüllten Theil der Blase und des Helms die Pflanze, woraus das Oel destillirt werden soll, auf einen eigenen durchlöcherten Boden über das Wasser zu legen, um auf diese Weise das Oel in den durchstreichenden Wasserdämpfen abdunsten zu lassen. Dadurch ist man vor aller Gefahr des Anbrennens sicher, wenn man nur nicht bis zur Trockne destillirt.

Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als das aus dem Kühlrohr ablaufende Wasser unklar und milchig ist. Gewisse Pflanzen geben so wenig Oel, dass man bei aller Sorgfalt nichts Anderes, als eine Auflösung von Oel in Wasser erhält; dann gibt man dieses Wasser in die Blase auf

eine

eine neue Quantität von Pflanze zurück, destillirt von Neuem, und kann dies mehrere Male fortsetzen. Wenn sich das Oel ausscheidet, nimmt man dasselbe ab, und destillirt das mitübergegangene Wasser mit neuem Zusatz von Pflanzensubstanz, so lange als man noch davon hat.

Zur Abkühlung des Destillats gebraucht man dieselben Geräthschaften, wie beim Branntweinbrennen (s. *Kühlapparat* im letzten Theil), aber das zur Abkühlung angewendete Wasser darf bei der Destillation gewisser Oele, wie von Anis, Fenchel u. a., nicht kälter als +6° sein, weil sonst das Oel im Kühlapparat erstarrt.

Zur Aufnahme des Destillats bedient man sich der sogenannten Florentiner Vorlage, die eine konische, oben schmale und am Boden breite Flasche ist, und gleich über dem Boden einen Tubulus hat. In denselben setzt man vermittelst eines durchbohrten Korks eine Glasröhre, die so gebogen ist, dass sie neben der Flasche bis zu 7/8 ihrer Höhe aufsteigt, sich da in einem rechten Winkel von der Flasche abbiegt, und an dem Ende eine kleine Biegung nach unten bekommt, so dass sie diese Form hat ⌐; in die Mündung der Flasche wird die Ableitungsröhre vom Kühlfass eingeführt. Oel und Wasser sammeln sich in der Flasche, indem das Oel oben aufschwimmt und den oberen schmäleren Theil einnimmt, während sich das Wasser in dem unteren und breiteren Theil ansammelt. Sobald so viel überdestillirt ist, dass das Oel mit der oberen Biegung der Röhre gleich hoch zu stehen kommt, so fliesst das Wasser durch das obere nach unten gebogene Ende der Röhre ab, unter welche man eine Flasche mit einem Trichter zu seiner Aufnahme gesetzt hat. Auf disse Art sammelt sich das Oel beständig in der Florentiner Vorlage, während das Wasser abfliesst. Es versteht sich, dass diese Art Vorlage nur für solche Oele passt, die leichter als Wasser sind. Die schwereren werden in cylindrischen Gefässen aufgefangen, die man mit anderen vertauscht, so wie sie gefüllt sind.

Nach beendigter Destillation wird das Oel aus der Vorlage in eine Flasche gebracht, auf die Weise, dass ein baumwollener Docht in das Oel getaucht und aus der Vorlage in die Flasche hinab geleitet wird, die man mit der Mündung an die der Vorlage hält oder bindet, während man in dem

Maase, als das Oel abläuft, von dem übergegangenen Wasser zugiesst, so dass auch die letzten Tropfen Oels von dem Docht eingesogen werden können. Das in demselben zurückbleibende Oel kann man nachher auspressen. Man bedient sich zu diesem Endzweck auch der sogenannten Scheidetrichter, die aus einer Glaskugel bestehen, die oben eine Flaschenöffnung und unten einen feinen Trichterhals haben. Wenn das Wasser fast ausgeflossen ist, verschliesst man die obere Oeffnung mit dem Finger und lässt die letzten Wassertropfen vorsichtig ausfliessen, worauf man das Oel in ein anderes Gefäss ablaufen lässt. Dieser Trichter ist noch bequemer zu handhaben, wenn der Hals lang und so wie an der Florentiner Vorlage gebogen ist. Immer aber muss man sorgfältig vermeiden, das Oel in viele Gefässe kommen zu lassen, weil in jedem etwas hängen bleibt und verloren geht.

Das überdestillirte Wasser liefert öfters noch mehr Oel, wenn es 0° Temperatur ausgesetzt wird.

Einige wenige flüchtige Oele können durch *Auspressen* erhalten werden, nämlich Bergamott- und Citronenöl, die in der gelben Schaale der reifen Früchte von *Citrus Aurantium* und *Medica*, nämlich der Pomeranzen und Citronen, enthalten sind. Das Oel fliesst dann, mit dem Safte der Schaale vermischt, aus und schwimmt oben auf.

Um das Oel aus solchen wohlriechenden Blumen zu erhalten, die keine besondere, das Oel führende, Gefässe haben, sondern die dasselbe sogleich ausdunsten, wie Jasmin, Veilchen, Hyacinthen u. a., bedient man sich eines andern Verfahrens. Man schichtet die frischen Blumen mit lockerer Baumwolle, die vorher in ein reines und geruchloses fettes Oel getaucht, und wieder ausgedrückt worden ist, oder mit in Oel getauchten Tuchlappen auf, und so wie die Blumen ihr flüchtiges Oel, das beständig von dem fetten Oel in der Baumwolle oder in dem Tuche absorbirt wird, ausgedunstet haben, werden sie mit anderen vertauscht, bis das fette Oel gänzlich gesättigt ist. Man destillirt dann die mit Oel getränkte Baumwolle oder das Tuch mit Wasser, und bekommt so das flüchtige Oel. Indessen da diese Oele meist nur zum Parfümiren gebraucht werden, so nimmt man hierzu entweder das fette Oel unmittelbar, oder zieht das flüchtige Oel mit Alkohol davon aus.

Mit einigen stark riechenden Blumen, wie z. B. weissen Lilien, braucht man sich nicht so viel Mühe zu geben; man braucht sie blos mit fettem Oel zu maceriren.

Im Aeusseren sind die flüchtigen Oele sehr verschieden. Die meisten sind gelb, einige farblos, roth oder braun, andere grün, und noch andere, aber nur wenige blau. Sie besitzen einen starken, mehr oder weniger angenehmen Geruch, der gleich nach der Destillation etwas Unangenehmes hat, das vom Destillationsprozess herrührt, aber mit der Zeit verschwindet; im Allgemeinen riechen sie niemals ganz so angenehm, wie die frische Pflanze. Ihr Geschmack ist scharf, reizend und wärmend, oder, wenn er durch Vermischung mit anderen Stoffen sehr geschwächt ist, was man aromatisch nennt. Sie fühlen sich nicht schlüpfrig an, wie die fetten Oele, sondern machen die Haut rauh. Die meisten sind leichter als Wasser, einige sinken darin unter, und ihr spec. Gewicht fällt zwischen 0,847 und 1,096, von welchen das erstere das spec. Gewicht des Citronenöls, und das letztere das des Sassafrasöls ist. Ungeachtet sie flüchtige Oele heissen, haben sie doch eine geringere Tension als Wasser. Ihr Kochpunkt ist verschieden, fällt aber gewöhnlich ungefähr bei + 160°; einige brauchen noch höhere Temperatur, und man hat bemerkt, dass Dämpfe von flüchtigen Oelen bisweilen geröthetes Lackmuspapier bläuen, ohne Ammoniak zu halten. Für sich destillirt, werden sie meistens zersetzt, und zwar so, dass ein Theil unverändert mit den gasförmigen Producten von der Zerstörung des andern übergeht. Wird ein flüchtiges Oel mit Thon oder Sand vermischt, so wird der grösste Theil davon bei der Destillation zersetzt, und leitet man die Dämpfe vom Oel durch eine glühende Röhre, so erhält man brennbare Gase, und in der Röhre setzt sich eine poröse und glänzende Kohle ab. Dagegen destilliren sie mit Wasser leicht über, weil das sich beim Kochen bildende Wassergas unaufhörlich aus dem Destillationsgefässe das Gas vom Oel wegführt, indem es durch seine beim Kochpunkt der Flüssigkeit vermehrte Tension beständig verdunstet. In freier Luft brennen sie mit klarer, leuchtender, stark rusender Flamme. Der Erstarrungspunkt der flüchtigen Oele ist sehr ungleich; einige gestehen bei 0°, einige bei noch niedrigeren Graden, andere dagegen bleiben bei ge-

wöhnlicher Lufttemperatur erstarrt. Sie zeigen in dieser Hinsicht ein ähnliches Verhalten, wie die fetten Oele, und können, wie diese, Gemenge von mehreren Oelen von ungleichen Erstarrungspunkten sein, so dass es durch Abkühlung glückt, einige derselben in ein erstarrendes, bei gewöhnlicher Temperatur festes Oel, und in ein bei niedriger Temperatur flüssig bleibendes Oel zu trennen. Wir können daher diese beiden Oele durch analoge Namen, wie bei den fetten Oelen, von einander unterscheiden, indem wir das feste Stearopten und das flüssige Elaeopten (von *πτηνον* flüchtig, und *στεαρ* Talg, und *ελαιον* Oel) nennen *). Man trennt dieselben nach dem Erkalten durch Auspressen in der *Kälte* zwischen Löschpapier, auf dem das Stearopten zurückbleibt, während man das Elaeopten durch Destillation des Papieres mit Wasser erhält. Aus einigen Oelen setzen sich Stearoptenarten bei langem Aufbewahren ab. Da diese bisweilen durch den Einfluss der Luft, bisweilen durch eine *scheinbare* Verbindung des Oels mit Wasser gebildet werden, *und selten* flüchtig sind, sondern in höherer Temperatur zersetzt werden, so können sie unter den Namen Stearopten nicht mitbegriffen werden, weil wir hiermit nur feste flüchtige Oele bezeichnen wollen. Einige Chemiker nennen sie Campher, aber dieser Name passt noch weniger, weil wir mit dem Namen Campher eine gewisse, sehr merkwürdige Art von Stearopten bezeichnen, und jene nicht flüchtig sind. Sie müssen *also* mit einem ganz besonderen Namen bezeichnet werden, dessen Wahl aber vielleicht jetzt noch zu voreilig sein dürfte.

Durch den Einfluss der Luft verändern die flüchtigen Oele die Farbe, werden dunkler und nehmen nach und nach Sauerstoff auf. Dies fängt mit ihrem ersten Freiwerden aus der Pflanze an, geschieht anfangs stärker und nimmt nachher ab. Das Licht wirkt dabei sehr bedeutend mit. Es entwickelt sich dabei aus dem Oele etwas Kohlensäuregas, das aber bei weitem

*) Einige Schriftsteller haben alle festen flüchtigen Oele Campher genannt. Dies hat indessen den grossen Uebelstand, dass man dadurch der wohl bekannten Benennung einer allgemein angewendeten Substanz eine andere Bedeutung, als sie von Alters her hatte, beilegt, und deshalb glaubte ich den Gebrauch des Wortes Campher in dieser Bedeutung gänzlich verwerfen zu müssen.

nicht das Volum des absorbirten Sauerstoffs ersetzt; es bildet sich aber kein Wasser. Das Oel wird allmälig immer dickflüssiger, verliert an Geruch und verwandelt sich in ein zuletzt erhärtendes Harz. De Saussure fand, dass frisch destillirtes Lavendelöl in 4 Wintermonaten, bei einer Temperatur unter + 12°, sein 52faches Volum Sauerstoffgas absorbirt und sein doppeltes Volum Kohlensäuregas gebildet hatte; es hatte sich aber noch nicht völlig mit Sauerstoffgas gesättigt. Stearopten aus Anisöl absorbirte bei einer Temperatur wobei es geschmolzen blieb, in zwei Jahren sein 156faches Volum Sauerstoffgas, und bildete sein 26faches Volum Kohlensäuregas. Im Uebrigen hat De Saussure bei später fortgesetzten Versuchen bemerkt, dass die Eigenschaft der flüchtigen Oele, Sauerstoffgas zu absorbiren, allmälig zunimmt, und ein Maximum erreicht, ganz so, wie es mit den fetten Oelen der Fall ist. Dieses Maximum dauert einige Zeit, und nimmt dann wieder ab. Bei dem Lavendelöl dauerte dieses Maximum eine Woche, während welcher das Oel sein 7faches Volum Sauerstoffgas für jeden Tag aufnahm. Bei dem Citronenöl traf es erst nach einem Monat ein, dauerte aber 26 Tage, und das Oel nahm an jedem dieser Tage sein doppeltes Volum Sauerstoffgas auf. Bei dem Terpenthinöl trat es erst nach 5 Monaten ein und dauerte 1 Monat, während dessen es täglich sein gleiches Volum Sauerstoffgas aufnahm. Die folgende tabellarische Uebersicht zeigt das Einzelne von De Saussure's Versuchen. Dazu ist ein Versuch mit Petroleum beigefügt worden, um dessen Unveränderlichkeit zu zeigen:

Name des Oels.	Quantität.		Zeit d. Absorption.		Entwick. Kohlensäure in C. Ctm.	Entwick. Wasserstoffgas.	Aufgenommenes Sauerstoffgas in C. Ctm.
	in C. Ctm.	in Grmm.	Jahr.	Monate.			
Lavendelöl	3,725	3,26	2	10	32,6	6,9	443,5
Citronenöl	3,725	3,19	3	6	61,9	10,8	534,0
Terpentinöl	3,725	3,208	3	6	20,5	20,5	475,0
Petroleum	2,145	1,620	6	—	1,5	unbestimmt	2,4

Ein Oel, welches sich so zu oxydiren angefangen hat, besteht aus Harz, aufgelöst in unverändertem Oel, das sich durch Destillation mit Wasser abscheiden lässt. — Wenn man die flüchtigen Oele unverändert erhalten will, so muss man sie in kleinen und vollgefüllten, mit gut eingeschliffenen Stöpseln versehenen Flaschen im Dunkeln aufbewahren. Werden sie in grossen, nur zur Hälfte oder darunter angefüllten Flaschen, die oft geöffnet werden, aufbewahrt, so sind sie bald verdorben.

Die flüchtigen Oele sind in geringem Grade in *Wasser* auflöslich. Mit Wasser geschüttelt, bekommt dieses Geruch und Geschmack des Oels. Das mit den Oelen zugleich überdestillirende Wasser ist eine gesättigte Auflösung von Oel in Wasser, und viele von diesen Auflösungen werden in der Pharmacie bereitet und in der Medicin unter dem Namen destillirter Wasser angewendet. Da sie durch Destillation gewonnen werden, so enthalten sie, ausser dem *Oel*, noch andere flüchtige Stoffe aus der Pflanze, welche ihnen gleich nach der Destillation einen fremden Geschmack und Geruch ertheilen, den sie beim Aufbewahren an kühlen Orten und in leicht bedeckten, undurchsichtigen Gefässen verlieren, wodurch sie aber, wenn das Gefäss luftdicht verschlossen wird, in Fäulniss übergehen und stinkend werden. Diesem Uebelstand sind die durch Schütteln mit dem Oel bereiteten Wasser nicht unterworfen, und diese lassen sich verkorken und daher länger aufbewahren.

Die flüchtigen Oele lösen sich in *Alkohol* auf, und zwar um so besser, je wasserfreier dieser ist. Einige flüchtige Oele, welche keinen Sauerstoff enthalten, wie z. B. Terpenthinöl, Citronenöl, sind in einem wasserhaltigen Alkohol, der Lavendelöl, Pfefferöl u. a. in grosser Menge auflöst, sehr schwer auflöslich. De Saussure schliesst aus seinen Versuchen, dass die flüchtigen Oele, in demselben Verhältniss als sie Sauerstoff enthalten, in Alkohol leicht auflöslich seien. Diese Auflösungen der flüchtigen Oele in Alkohol bilden unsere sogenannten riechenden Wasser, wie *Eau de Lavande, Eau de Cologne, Eau de Jasmin* und dergleichen. Sie werden von Wasser getrübt, welches die flüchtigen Oele ausscheidet. Diese lösen sich auch in Aether auf.

Die flüchtigen Oele lösen im Kochen Schwefel auf, der beim Erkalten der gesättigten Auflösung in rothen, prismatischen Krystallen anschiesst. Bei fortgesetztem Kochen mit Schwefel zersetzt sich das Oel unter Gasentwickelung, und es entsteht eine stinkende, braune, schmierige, noch nicht gehörig untersuchte Masse. Eben so lösen sie Phosphor im Kochen auf, und setzen beim Erkalten den grössten Theil wieder ab. Die Auflösung leuchtet im Dunkeln. Giesst man sie in ein Glasgefäss, welches man gut verschliesst, und schüttelt sie um, so dass die innere Fläche des Gefässes überall damit befeuchtet wird, so wird es in dem Augenblick, wo man es im Dunkeln öffnet, leuchtend.

Chlorgas wird von den flüchtigen Oelen aufgenommen, die sich dadurch auf ähnliche Weise, wie durch Oxydation in der Luft verändern; die Verbindung scheint aus Chlorwasserstoffsäure und einer harzartigen Substanz zu bestehen. Mischt man Chlorwasser zu einer Auflösung von flüchtigem Oel in Wasser, so scheidet sich das Oel in kurzem in Gestalt eines Harzes ab.

Mit *Jod* verbinden sich die flüchtigen Oele mit grosser Affinität, sie nehmen dasselbe sogar aus seiner Auflösung in Salzauflösungen auf. Viele, besonders im frisch bereiteten Zustand, mit Jod in Berührung gebracht, verbinden sich damit unter einer Art von Verpuffung, jedoch ohne Lichterscheinung. Wenn sie alt werden, verlieren sie diese Eigenschaft. Besonders zeigen Terpenthinöl und Lavendelöl diese Wirkung. Andere Oele vereinigen sich mit dem Jod ohne Wärme-Entwickelung, wie z. B. Pfeffermünz- und Kümmelöl, die jedoch die Eigenschaft, mit Jod schwach zu verpuffen, durch Beimischung von einigen Procenten Terpenthinöl erlangen (Flashoff). Nach Winkler verwandelt das Jod die Oele in eigene Harze, mit denen sich ersteres verbindet. Kali zieht aus dieser Verbindung das Jod aus, mit Zurücklassung des Harzes, welches in Alkohol nur wenig, aber mehr in Aether löslich ist. — Zeller hat die flüchtigen Oele in Betreff ihres Verhaltens zu Jod in gewisse Klassen zu bringen gesucht. Diese Classification ist jedoch durchaus nicht sicher. Es explodiren 1) die Oele, welche keinen Sauerstoff enthalten, so wie auch das Lavendelöl, welches viel Sauerstoff enthält; 2) die Oele, welche specifisch leichter

sind, als 0,91; 3) die Oele der Hesperideen und Strobilarieen. Die flüchtigen Oele der Labiaten explodiren mit Jod, aber nicht alle. Die Oele der Umbelliferen und der Compositen, so wie die Oele aus Wurzeln und Rinden explodiren nicht. — Zeller hat ferner sich dieses Umstandes zu bedienen gesucht, die Verfälschung eines nicht explodirenden Oels mit einem explodirenden, oder umgekehrt, zu entdecken, weil das Oel durch Vermischung diese Eigenschaft verliert oder bekommt. Der Versuch wird so angestellt, dass man 3 Tropfen Oel auf ein Uhrglas fallen lässt, daneben Jod, etwa dem Volumen eines Tropfens entsprechend, legt, und sie dann mit einem Glasstäbchen vermischt. Man beobachtet dann, ob das Gemisch explodirt, was ohne alle Gefahr geschieht. — Die flüchtigen Oele verbinden sich, oder lassen sich vermischen mit Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Chlorphosphor, Chlorkohlenstoff und Chlorarsenik, so wie auch mit der Verbindung von Chlorkohlenoxyd und unterschwefliger Säure.

Von den *stärkeren Säuren* wird die Zusammensetzung der flüchtigen Oele auf verschiedene Weise verändert. Mit Schwefelsäure vereinigen sie sich unter Wärmeentwickelung, und bilden damit eine braune, dicke Flüssigkeit, aus der Wasser, eine braune, saure Masse abscheidet, die von Alkohol, von Alkali, und in einem gewissen Grade auch von mehr hinzugegossenem Wasser aufgelöst wird. Wird das Gemenge erhitzt, so entwickelt sich, unter Verkohlung des Oels, schweflige Säure. Um zu zeigen, wie sehr das Verhalten der Schwefelsäure zu flüchtigen Oelen verdienen kann, zum Gegenstande einer näheren Untersuchung gemacht zu werden, mag folgende Erfahrung von Boutigny angeführt werden. Er destillirte ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Terpenthinöl. In die Vorlage wären zwei, sich mit einander nicht mischende Flüssigkeiten übergegangen. Die schwerere war farblos und roch stark nach schwefliger Säure. Wenn diese Säure mit Kalkerde oder Wasser daraus entfernt worden war, roch der Rückstand unerträglich. Die leichtere war gelb, enthielt freie Schwefelsäure, die mit kohlensaurem Alkali ausgewaschen werden konnte, worauf sie völlig neutral war und einen eigenthümlichen, dem Thymian ähnlichen Geruch, be-

sass. Die gewöhnlichen Reagentien wirkten darauf nicht. In der Retorte hinterblieb ein schwarzer Theer, der Schwefelsäure enthielt, die Wasser daraus auszog; die zähe Materie löste sich in wasserfreiem Alkohol mit Hinterlassung einer schwarzen, unlöslichen Masse. Beide Theile enthielten Schwefel und gaben bei der Destillation Schwefelwasserstoff, Schwefel und ein flüchtiges Oel, worauf Kalium nicht einwirkte. Schwefligsaures Gas wird von denselben, ohne sichtbare Veränderung, in Menge absorbirt. Concentrirte Salpetersäure, plötzlich mit einem flüchtigen Oel in einem erwärmten Gefäss vermischt, zersetzt das Oel mit solcher Heftigkeit, dass die Masse oft in Flammen ausbricht. Ein Zusatz von Schwefelsäure, welche der Salpetersäure eine Portion Wasser entzieht und sie dadurch concentrirt, trägt ziel zur Entzündung bei *). Bei minder heftiger Einwirkung wird das Oel in Harz verwandelt, und durch fortgesetztes Kochen mit verdünnter Säure entsteht zuletzt Oxalsäure. Stickstoffoxydgas wird, nach Priestley's Versuchen, in Menge von flüchtigen Oelen absorbirt, die sich dadurch in Harz verwandeln. Chlorwasserstoffsäuregas wird von den sauerstoffhaltigen flüchtigen Oelen in Menge verschluckt, ohne dass sie sich dadurch verdicken, sie werden aber dunkler von Farbe und rauchend; mehrere derselben verbinden sich mit concentrirter liquider Chlorwasserstoffsäure zu einer dicken, braunen, sauren Masse. Fluorkieselgas wird ebenfalls, unter Wärmeentwickelung, in Menge absorbirt, ohne dass das Oel dick wird. Auch Cyanwasserstoffsäure verbindet sich begierig mit ihnen, so dass sie dieselbe aus ihrer Verbindung mit Wasser aufnehmen; sie werden dadurch schwerer als Wasser, und die Cyanwasserstoffsäure erhält sich, nach v. Ittner's Erfahrung, in dieser Verbindung ohne zersetzt zu werden.

Die flüchtigen Oele verbinden sich mit mehreren Pflanzensäuren, wie mit Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure,

---

*) Man bewirkt diese Entflammung gewöhnlich so, dass zu 30 Gramm Terpenthinöl, in einer zuvor erwärmten Porzellantasse, ein Gemenge von 45 Gramm rauchender Salpetersäure und 15 Gramm concentrirter Schwefelsäure gegossen wird. Das Gefäss, worin die Säure enthalten ist, muss man an einem langen Stock befestigt haben, weil die Masse umhersprützt.

mit den fetten Säuren, so wie mit Camphersäure und Korksäure.

Sie verbinden sich dagegen, mit Ausnahme des Gewürznelken- und des Zimmtöls, nicht mit Salzbasen. Man hat versucht, sie mit kaustischem Alkali zu verbinden, wovon die sogenannte *Sapo Starkeyanus* ein Beispiel ist. Man erhält dieselbe, wenn frisch geschmolzenes Natronhydrat in einem Mörser zuerst mit etwas Terpenthin gerieben und hierauf nach und nach in kleinen Antheilen, unter beständigem Reiben, Terpenthinöl zugesetzt wird, bis die Masse endlich die Consistenz von Seife erlangt hat. Man löst sie hierauf in Spiritus, filtrirt und destillirt den Spiritus ab. Die erhaltene Verbindung besteht aus Natron mit einem aus dem Oel während des Reibens erzeugten Harz. Ammoniakgas wird von den flüchtigen Oelen bis zum 6—8fachen ihres Volums eingesogen; Lavendelöl nimmt sein 47faches Volum davon auf. Metalloxyde, welche ihren Sauerstoff leicht fahren lassen, z. B. Kupferoxyd, Mennige u. a., werden durch Kochen mit flüchtigen Oelen zersetzt, indem sich diese mit dem Sauerstoff verbinden und sich in Harze verwandeln. Kupferoxyd wird von mehreren flüchtigen Oelen mit smaragdgrüner Farbe aufgelöst. In verschlossenen Gefässen wird es allmälig von dem Oel zu Oxydul reducirt, wobei die Lösung farblos wird und ein gelbes Pulver absetzt. Das Oel enthält jedoch noch Oxydul aufgelöst, und wird daher beim Zutritt der Luft wieder grün. Von den vegetabilischen Salzbasen lösen sie auf: Cinchonin, Chinin, Morphin, Narcotin, Strychnin, Brucin, Veratrin und Delphinin.

Auf Salze haben sie wenig Wirkung. Einige leicht desoxydirbare Metallsalze verwandeln dieselben in Harze, z. B. salpetersaures Quecksilberoxyd, Zinnchlorid und Antimonchlorid. Die Einwirkung zwischen letzteren und den Oelen ist bisweilen sehr heftig, und es wird dabei nicht selten Metall reducirt. Quecksilberchlorid wird von flüchtigen Oelen aufgelöst, die davon so schwer werden, dass sie in einer gesättigten Auflösung dieses Salzes untersinken, und dabei verdicken sie sich zugleich. Wasser zieht daraus das Quecksilbersalz aus und hinterlässt das Oel so dünn, wie zuvor. Mitunter bildet sich dabei auch eine kleine Menge Quecksilberchlorür.

Mit Zucker gerieben, lassen sich die flüchtigen Oele besser mit Wasser vermischen. Solche Gemenge mit Zukker heissen in der Pharmacie *Elaeosacchara*. Die flüchtigen Oele lösen alle fetten Oele, Harze und thierisches Fett auf.

Zu Gasen verhalten sie sich wie Flüssigkeiten im Allgemeinen, und können von gewissen Gasen eine bedeutende Menge einsaugen, die sie beim Kochen oder unter der Luftpumpe wieder entweichen lassen. Nach de Saussure's mit Terpenthinöl angestellten Versuchen, absorbirt dieses 0,16 bis 0,2 seines Volums Kohlenoxydgas, 1,7 bis 1,9 Volum Kohlensäuregas, 2,1 bis 2,6 Volum ölbildendes Gas, 2,5 bis 2,7 Volum Stickoxydulgas, und nach Gay-Lussac's Versuchen, das 5fache Volum Cyangas.

Die Zusammensetzung der flüchtigen Oele ist in theoretischer Beziehung von grossem Interesse, und wird künftig gewiss Wege darbieten, zur näheren Kenntniss über die vegetabilische Zusammensetzung zu gelangen. So wie es jetzt scheinen will, befinden sich unter den flüchtigen Oelen nicht allein solche, welche als zusammengesetzte Radicale betrachtet werden können, sondern auch solche, welche Oxyde zusammengesetzter Radicale sind. Zu den ersteren gehören z. B. Terpenthinöl, Citronenöl, u. s. w., zu den letzteren Lavendelöl, Anisöl, u. s. w. Aber aus dem, was ich bereits bei der Benzoësäure in Betreff der Zusammensetzung des Bittermandelöls angeführt habe, hat sich für die flüchtigen Oele eine Zusammensetzungsformel herausgestellt, welche vielleicht noch bei mehreren Statt findet, wiewohl es uns noch nicht geglückt ist, zu entdecken, bei welchen. Sie kann vielleicht weit allgemeiner sein, als man glaubt. Andere flüchtige Oele enthalten Schwefel und Stickstoff. In wie fern dieser Gehalt eine Folge der Verbindung eines anderen Körpers mit einem flüchtigen Oele ist, oder einen wirklich elementaren Bestandtheil des Oels ausmacht, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Es ist jedoch möglich, dass, gleichwie das rohe Bittermandelöl eine Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure ist, diese schwefelhaltigen Oele eine Schwefelverbindung enthalten können. Ausserdem kommen diese sonderbar zusammengesetzten flüchtigen Oele darin überein, dass sie nicht immer in den Pflanzenstoffen, woraus sie durch Destillation mit Wasser erhalten

werden, fertig gebildet enthalten sind, sondern erst durch die Bereitungsweise hervorgebracht werden. Ich werde Gelegenheit haben, bei Anführung der Constitution der bitteren Mandeln und des Senfs, hierauf zurückkommen.

Ein anderer Umstand, der alle mögliche Aufmerksamkeit verdient, ist der, dass mehrere flüchtige Oele absolut dieselbe procentische Zusammensetzung haben. Die meisten dieser sind jedoch nicht isomerisch, sondern haben wahrscheinlich verschiedene Atomgewichte, z. B. Terpenthinöl und Citronenöl, welche, obgleich sie procentisch gleich zusammengesetzt sind, sich mit ungleichen Mengen Chlorwasserstoffsäure verbinden, von welchen das Citronenöl bei gleichem Gewicht doppelt so viel aufnimmt, als das Terpenthinöl, wodurch man sich einen Begriff machen kann, wie so viele, den physikalischen Eigenschaften nach, verschiedene Oele eine gleiche procentische Zusammensetzung haben können.

In Rücksicht auf die Zusammensetzung können die flüchtigen Oele eingetheilt werden: 1) in solche, welche keinen Sauerstoff enthalten; 2) in solche, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten; und 3) in solche, welche Stickstoff enthalten, oder, vielleicht richtiger, welche in der Natur mit einem Stickstoff-haltigen Körper verbunden vorkommen, der ihnen, als flüchtigen Oelen, nicht wesentlich angehört.

Die flüchtigen Oele werden sehr viel in der Heilkunde als stark reizende Mittel, ferner zur Bereitung der riechenden Wasser, riechenden Pomaden und Seifen etc., zum Ausziehen von Fettflecken und Oelfarbflecken aus Kleidern und Zeugen, und zur Verdünnung der Oelfirnisse beim Malen angewendet, zu welchem letzteren Zwecke die wohlfeilsten, nämlich Spieköl und Terpenthinöl, gebraucht werden. Als Handelsartikel sind sie öfters Verfälschungen ausgesetzt. Die gewöhnlicheren dieser Verfälschungs-Substanzen sind folgende:

a) Fette Oele, Harz, Copaivabalsam, aufgelöst in dem flüchtigen Oel. Dies entdeckt man, wenn ein Tropfen des Oels auf Papier gebracht und bei gelinder Wärme eingetrocknet wird. Das reine flüchtige Oel verdampft ohne Rückstand, aber das auf jene Weise verfälschte hinterlässt einen durchscheinenden Fleck. Ist die Verfälschung mit fettem

Oel geschehen, so bleibt dieses unaufgelöst, wenn das Oel mit 3 Volumen Spiritus von 0,84 umgeschüttelt wird. Auch ein Theil vom Copaivabalsam bleibt auf diese Art unaufgelöst und lässt sich so entdecken. Das Harz, es mag nun durch allmähliges Verderben des Oels entstanden oder absichtlich zugesetzt worden sein, scheidet man durch Destillation mit Wasser ab.

b) Das Oel wird mit etwas Spiritus vermischt. Dies erkennt man durch Schütteln mit Wasser in einem graduirten Gefässe. Die Flüssigkeit wird milchig, und das Oel nimmt, wenn es sich endlich getrennt hat, ein geringeres, und das Wasser ein grösseres Volum ein, als zuvor. Nach Béral kann die Gegenwart des Alkohols in flüchtigen Oelen auch vermittelst des Kaliums leicht entdeckt werden. Man giesst 12 Tropfen des Oels in ein vollkommen trocknes Uhrglas, und fügt nun ein Stecknadelkopf-grosses Stückchen Kalium hinzu. Erhält sich dasselbe innerhalb 12 bis 15 Minuten in der Mitte des Oels, so enthält dasselbe keinen Alkohol, oder keine 4 Procent davon. Verschwindet dagegen das Kalium innerhalb 5 Minuten, so enthält das Oel mehr als 4 Procent Alkohol; und verschwindet es in weniger als einer Minute, so enthält das Oel 25 oder mehr Procent Alkohol.

c) Theure Oele werden mit wohlfeilen vermischt. Dies lässt sich nur schwierig anders, als durch den Geruch und Geschmack entdecken. Man tropft das Oel auf ein Tuch, schwingt es eine Weile in der Luft und riecht inzwischen daran. Es glückt dabei, aus gemengten Oelen den Geruch des einen im Anfang, und den des anderen zu Ende der Verdunstung zu erkennen. Auf diese Art lässt sich der Geruch des Terpenthinöls sehr deutlich unterscheiden. Dieses entdeckt man ausserdem auch beim Schütteln mit dem 3 oder 4fachen Volum des Oels Spiritus von 0,84, wovon das meiste Terpenthinöl unaufgelöst bleibt. Ist ein flüchtiges Oel, welches schwerer als Wasser ist, mit einem leichteren verfälscht, und wird es lange mit Wasser geschüttelt und dann in Ruhe gelassen, so schwimmt das leichtere oben auf und das schwere sinkt unter. Aber bisweilen ist es der Fall, dass man auf diese Weise aus einem unverfälschten Oel kleine Mengen eines Oeles abscheiden kann, welches schwerer oder leichter als das Ganze ist.

Ich komme nun zur Beschreibung einiger einzelner flüchtiger Oele, die entweder in wissenschaftlicher Hinsicht oder wegen ihrer Anwendung merkwürdig sind.

A. Nicht sauerstoffhaltige flüchtige Oele.

Terpenthinöl. Es wird aus mehreren Arten von Terpenthin, einer Art flüssigen Harzes, gewonnen, das von verschiedenen Species aus dem Geschlechte *Pinus* kommt, indem man diese weichen Harze mit Wasser destillirt. Es ist von allen flüchtigen Oelen das wohlfeilste und das am meisten angewendete. So wie es im Handel vorkommt, ist es durch Einwirkung der Luft mehr oder weniger harzhaltig geworden, und muss, wenn man es rein erhalten will, mit Wasser umdestillirt werden. In diesem Zustand ist es farblos und wasserklar, von einem eigenen charakteristischen, unangenehmen Geruch, dünnflüssig, und hat bei $+22^{0}$ ein spec. Gewicht von 0,86, nach de Saussure, und 0,872 bei $+10^{0}$, nach Despretz. Seine spec. Wärme ist, nach Despretz, 0,462, die des Wassers zu 1,000 genommen, und sein Kochpunkt $+156^{0},8$; das spec. Gewicht seines Gases ist nach Dumas 4,764. Seine Dämpfe geben, bei der Condensation, von ihrem Kochpunkt an, halb so viel Wärme ab, als Wasserdämpfe von 100^{0} condensirt; aber die Menge von gebundner Wärme im Terpenthinölgas verhält sich zur gebundenen Wärme im Wassergas $= 0,313 : 1,0$. Wird das Terpenthinöl bis -27^{0} abgekühlt, so setzt es Stearopten in weissen Krystallen ab, die in Wasser untersinken und bei -7^{0} schmelzen. Das Terpenthinöl röthet stets das Lackmuspapier, was von einem geringen Gehalt von Säure herrührt, von der Lecanu und Serbat gefunden zu haben glauben, dass sie Bernsteinsäure sei. Die verschiedenen Species von *Pinus* geben das Terpenthinöl von verschiedenem Geruch, übrigens aber von gleichen Eigenschaften und, wie es aus den damit angestellten Versuchen scheinen will, auch von gleicher Zusammensetzung.

Das Terpenthinöl ist in *Alkohol*, welcher nicht wasserfrei ist, schwer auflöslich. 100 Th. Spiritus von 0,84 lösen 13½ Th. Terpenthinöl bei $+22^{0}$ auf, wodurch man ein unreines Oel durch Schütteln mit ⅛ Spiritus von 0,83 reinigen

kann, indem dieser den verharzten Theil auszieht und abgegossen werden kann. Wird dieses Waschen 3 bis 4 Mal wiederholt, so erhält man, nach Nimmo, das Oel rein, nach Vauquelin, 1/5 Alkohol enthaltend, der von Wasser ausgezogen wird, ohne dass jedoch das Gemenge beim Schütteln milchig wird. Dies ist eine gute Methode, um zu medicinischem Behuf kleinere Quantitäten von Terpenthinöl zu reinigen. Ein wenig Terpenthinöl in Spiritus aufgelöst, ertheilt diesem die Eigenschaft, mit leuchtender Flamme zu brennen. Terpenthinöl, 4 Monate lang in Berührung mit der Luft gelassen, hatte, nach de Saussure, sein 20faches Volum Sauerstoffgas aufgenommen.

Es verbindet sich mit *Chlor* und wird von einer geringeren Menge desselben dunkelgelb und dicker, ohne seine Durchsichtigkeit zu verlieren. Bringt man eine kleine Menge Oel in das Gas, so geht die Vereinigung mit solcher Heftigkeit vor sich, dass sich das Oel unter Absatz von Kohle entzündet. *Jod* wird in Menge von Terpenthinöl aufgelöst, und mit der Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure oder in Jodkalium geschüttelt, zieht es fast augenblicklich das Jod daraus aus. Die Auflösung ist, je nach der Menge von Jod, rothgelb oder gelbbraun. Weder metallisches Silber noch Stärke, die sonst so empfindliche Reagentien auf Jod sind, verrathen seine Gegenwart im Oel. Wird eine Auflösung von Jod in Terpenthinöl destillirt, so geht zuerst das reine Oel über, und dann kommt in braunen Tropfen ein mit Jod gesättigtes Oel. Mit kaustischem Alkali gibt die Verbindung eine gelbe, consistente Masse.

Die Zusammensetzung des Terpenthinöls ist der Gegenstand sehr genauer Untersuchungen gewesen. Houttou-Labillardière und de Saussure, welche es zuerst analysirten, gaben an, dass es keinen Sauerstoff enthalte. Dieses wurde jedoch später von Oppermann bestritten, welcher fand, dass das über Chlorcalcium destillirte Terpenthinöl Sauerstoff enthalte. Es hat sich hierauf jedoch gezeigt, dass Oppermann dadurch irre geführt war, dass das Chlorcalcium bei der Temperatur, bei welcher das Terpenthinöl kocht, leicht eine Portion Wasser verliert, die sich in dem Oel auflöst. Um es von Wasser zu befreien, muss das Oel mehrere Tage über Chlorcalcium stehen, und hierauf davon

abgenommen werden. Spätere übereinstimmende Analysen sind damit angestellt worden von Dumas, so wie von Blanchet und Sell, und folgende sind ihre Resultate:

	De Saussure.		Dumas.		Blanchet u. Sell.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	87,79	—	88,4	—	88,42	—	5	—	88,46
Wasserstoff	11,65	—	11,6	—	11,64	—	8	—	11,54

Blanchet und Sell analysirten ausserdem mehrere verschiedene Arten von Terpenthinöl und von verschiedenem Siedepunkte, sie hatten aber alle gleiche Zusammensetzung. In der folgenden Uebersicht ist A das Resultat der Analyse des Terpenthinöls von *Pinus picea*, dessen Kochpunkt = + 155° war, B das von *Pinus Mughos*, welches gewöhnlich Templinöl genannt wird, und dessen Kochpunkt = + 165° war, und C einer im Handel gewöhnlich vorkommenden Sorte von Terpenthinöl, dessen Kochpunkt = + 150° war.

	A.		B.		C.
Kohlenstoff	88,67	—	88,19	—	88,05
Wasserstoff	11,40	—	11,67	—	11,57

In dem oben berechneten Atomverhältniss sind die Atome nach der niedrigsten relativen Anzahl berechnet. Hiermit stimmt aber auch Dumas's Wägung des Terpenthinölgases überein, welches nach dem Versuche 4,764 war, und welches durch Rechnung von 5 Volumen Kohlenstoff und 8 Volumen Wasserstoff, die sich zu einem Volum verdichtet haben, = 4,763 wiegen würde. Hierdurch ist es aber nicht entschieden, dass das Atom des Terpenthinöls diese geringste Anzahl von Atomen enthalte. Blanchet und Sell berechnen es zu $C^{10}H^{16}$; aber auch diese Rechnung ist in ihrer Art nur willkührlich, weil sie sich nicht auf die Analyse einer Verbindung des Terpenthinöls mit einem anderen Körper gründet. Eine solche Verbindung des Terpenthinöls existirt mit Salzsäuregas und könnte für das Atomgewicht entscheidend sein, wenn nicht das Oel, welches aus der Verbindung ausgeschieden wird, andere Eigenschaften, als das Terpenthinöl, hätte, und also eine polymerische Modification davon sein könnte. Inzwischen, wenn dieses Oel mit Terpenthinöl isomerisch ist, so besteht dieses aus einer 4 Mal grösseren Anzahl einfacher Atome, als oben angeführt wurde, und würde also bestehen aus $C^{20}H^{32}$, so dass sein Atom 1728,42 wiegt. Ausserdem scheint das Terpenthinöl

ein

ein Gemisch aus zwei Oelen von verschiedenen Eigenschaften zu sein, die aber isomerische Zusammensetzung haben, wie aus seinem Verhalten zur Chlorwasserstoffsäure zu ersehen ist.

Terpenthinöl und *Chlorwasserstoffsäuregas.* Das Terpenthinöl absorbirt Chlorwasserstoffsäuregas und verbindet sich damit chemisch, wobei ein Theil der neuen Verbindung in Krystallen anschiesst. Diese Verbindung ist von Kind entdeckt, und wegen ihrer grossen äusserlichen Aehnlichkeit mit Campher, *künstlicher Campher* genannt worden. 100 Th. reines, frisch rectificirtes Terpenthinöl nehmen, nach de Saussure, bei +22° und 0,724 Meter Barometerhöhe, das 163fache Volum Chlorwasserstoffsäuregas auf. Das Oel muss während der Absorption des Gases durch Umgebung mit Eis abgekühlt werden, weil es sich sonst erhitzt und das Gas entweicht. Nach beendigter Absorption wird die Masse 24 Stunden lang abgekühlt. Man erhält dann zwischen 26 und 47 Proc. einer weissen, krystallisirten Substanz, die sich aus einer braunen, rauchenden, durchscheinenden Mutterlauge abgesetzt hat. Nach Thénard absorbirt Terpenthinöl, mit Eis und Kochsalz abgekühlt, fast 1/3 seines Gewichts Chlorwasserstoffsäuregas und gesteht zu einer weichen, krystallinischen Masse, aus der man durch Abtropfen und Auspressen, von 100 Th. Oel, 20 Th. einer farblosen, rauchenden Flüssigkeit, die noch krystallinische Theile enthält, und 110 Theile krystallisirte Substanz erhält. Die Ursache der Verschiedenheit in diesen Angaben liegt wahrscheinlich in dem Terpenthinöl, wenn es aus Terpenthinarten von verschiedenen Pinusarten gewonnen war. Sowohl der krystallisirte als der nicht krystallisirte Theil sind beide Verbindungen von Terpenthinöl mit Chlorwasserstoffsäure, und sie scheinen anzuzeigen, dass dieses Oel immer ein Gemenge von zwe verschiedenen flüchtigen Oelen ist, von welchen das eine die flüssige, und das andere die feste Verbindung bildet.

Die flüssige Verbindung ist leichter als Wasser, welches derselben nicht die Säure entzieht. Noch längere Zeit der ferneren Berührung mit Chlorwasserstoffsäuregas ausgesetzt, liefert sie nicht mehr von der krystallinischen Substanz In der Luft verliert sie bald ihre rauchende Eigenschaft Entzündet, brennt sie mit grünlicher Flamme und Entwicke-

lung von Chlorwasserstoffsäure, hinterlässt aber keinen Rückstand. Bei der Destillation gibt sie zuerst das blos absorbirte und nicht chemisch verbundene Chlorwasserstoffsäuregas ab; hierauf kommen einige Tropfen eines dicken Oels, und dann geht die rectificirte Verbindung als ein hellgelbes Oel über. In der Retorte bleibt eine pechartige Substanz, die ein mit Chlorwasserstoffsäure verbundener, verharzter Theil vom Oel zu sein scheint. Wird die flüssige Verbindung mit kohlensaurem Natron behandelt, so nimmt dieses den Ueberschuss von Säure weg, und die Verbindung wird farblos und specifisch leichter. Sie ist sowohl in Alkohol wie auch in Aether löslich; wird sie mit ungelöschter Kalkerde destillirt, so erhält man Chlorcalcium, Kalkerdehydrat und ein flüchtiges Oel, welches überdestillirt. Dieses enthält jedoch leicht einen unzersetzten Theil der Verbindung, weshalb man am besten die Destillation so bewerkstelligt, dass man die Dämpfe durch ein mit Kalkerde gefülltes Glasrohr streichen lässt, indem man dieses genau in einer so hohen Temperatur erhält, dass sich darin nichts verdichtet, aber auch keine Zersetzung stattfindet; hierauf wird das Destillat aufs Neue über Kalium rectificirt. Auf diese Weise erhält man ein salzsäure-freies flüchtiges Oel, welches vollkommen farblos ist, leichtflüssig, von 0,86 spec. Gewichts, und bei + 134° siedet. Es ist nicht analysirt worden, man kann aber mit Sicherheit schliessen, dass es mit Terpenthinöl *isomerisch*, oder doch wenigstens procentisch gleich zusammengesetzt ist. Blanchet und Sell haben diesem Oel einen eigenthümlichen Namen gegeben, nämlich *Peucyl* (Tannen-Stoff).

Die feste Verbindung, der eigentlich sogenannte künstliche Campher, wird in Wasser, welches etwas kohlensaures Natron enthält, gewaschen, vom Alkali mit reinem Wasser abgewaschen, dann ausgepresst und in der Luft getrocknet. Er kann dann durch Sublimation mit Kalkhydrat, kohlensaurer Kalkerde, trockner Asche, Kohlenpulver u. dergl., oder durch Auflösung in Alkohol und Ausfällung mit Wasser noch weiter gereinigt werden. Er hat folgende Eigenschaften: Er ist weiss, durchscheinend, krystallinisch oder in Prismen angeschossen, etwas zähe, schwimmt auf Wasser, riecht schwach wie Campher, und zugleich, wenn er nicht ganz rein war, etwas nach Terpenthinöl, und schmeckt mehr ge-

würzhaft, als campherartig. Er röthet nicht das Lackmuspapier. Wasser löst denselben unbedeutend auf und nimmt davon den Geschmack an; Alkohol von 0,806 löst bei + 14° ⅓ seines Gewichts davon auf, und sättigt man die Auflösung bei einem höheren Wärmegrad, so schiesst der Ueberschuss beim Erkalten in Krystallen an. Die Auflösung wird nicht von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Wasser, in hinreichender Menge zugemischt, fällt ihn fast vollständig aus. Er schmilzt bei einer Temperatur über dem Kochpunkt des Wassers und krystallisirt nicht beim Gestehen. Für sich der Sublimation unterworfen, verflüchtigt er sich ohne Rückstand, wobei sich aber ein Theil zersetzt und Chlorwasserstoffsäure frei wird. Wird er wiederholt mit Kreide oder weissem Bolus umsublimirt, so gibt er ein nicht nach Terpenthinöl riechendes Oel und ein braunes Wasser, welches bei Anwendung von Bolus sauer ist. Werden seine Dämpfe durch eine glühende Röhre geleitet, so liefert er brennbare, mit Chlorwasserstoffsäure gemengte Gase. Er lässt sich entzünden, und verbrennt ohne Rückstand mit russender, an den Rändern grüner Flamme, und mit dem Geruch nach Chlorwasserstoffsäure. Von concentrirter Salpetersäure wird er mit Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Aus der Auflösung wird er von Wasser unvollständig gefällt, und bei fortgesetztem Erhitzen derselben entwickelt sich, indem er zerstört wird, Chlor. Verdünnte Salpetersäure und Essigsäure lösen ihn nicht auf. Auflösungen von kaustischem Alkali in Wasser lösen ihn nicht auf, und entziehen ihm, selbst mit Hülfe von Wärme, nur wenig von seiner Säure.

Diese Verbindung ist von Houtou-Labillardière, Oppermann, Dumas und von Blanchet und Sell analysirt worden. Dumas und die beiden letztgenannten haben vollkommen übereinstimmend folgende Zusammensetzung erhalten:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	70,20	—	20	—	70,015
Wasserstoff	10,01	—	34	—	9,717
Chlor	19,48	—	2	—	20,272

Da die Chlorwasserstoffsäure immer zu einem Doppelatom in Verbindungen eingeht, so entspricht dieses Resultat der Formel $C^{20}H^{32} + HCl$ und dem Atomgewicht 2171,07.

Diese Verbindung kann wieder in Chlorwasserstoffsäure und in ein Oel geschieden werden, welches zwar nicht gänzlich dieselben Eigenschaften, wie das Terpenthinöl, aber doch vollkommen dessen Zusammensetzung hat. Man kann diese Verbindung auf dieselbe Weise zersetzen, wie die vorhergehende, aber auch auf die Art, dass man ihre Auflösung in Alkohol 10 bis 12 Mal über Kalkerdehydrat destillirt, wodurch das Chlor abgeschieden wird. Den Alkohol lässt man hierauf langsam abdunsten und vermischt mit Wasser, wobei sich ein farbloses, etwas dickliches, nur schwach, und nicht nach Campher, riechendes, süsslich aromatisch schmeckendes Oel abscheidet. Es erstarrt bei + 10° oder 12°. Diese Angaben sind von Oppermann, welcher zuerst zeigte, dass die Salzsäureverbindung mit Abscheidung von unverändertem Oel zersetzt werden kann. Blanchet und Sell aber, welche hierauf seine Versuche wiederholten, geben über das abgeschiedene Oel an, dass es bei 0° noch keine *feste Form* annehme. Sein spec. Gewicht fanden sie = 0,87 *und seinen* Kochpunkt bei + 145°. Es ist ohne Wirkung auf Kalium (vorausgesetzt, dass es kein Chlor mehr enthält); es ist löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Mit Schwefelsäure verbindet es sich, von rauchender Salpetersäure und von kaustischem Kali wird es nicht verändert. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es wieder den künstlichen Campher.

Sowohl Oppermann wie auch Blanchet und Sell haben dieses Oel analysirt und seine Zusammensetzung vollkommen gleich mit der des Terpenthinöls gefunden. Es ist klar, dass das dabei angeführte Atomgewicht und seine atomistische Zusammensetzung, $C^{20}H^{32}$, eigentlich nur diesem Oel angehörig betrachtet werden können. Blanchet und Sell nennen es *Dadyl*, den Stoff der Fichte. In Betreff der Abweichungen im Geruch, spec. Gewicht und Kochpunkte, die sowohl Oppermann als auch Blanchet und Sell, zwischen diesem und dem Terpenthinöl gefunden haben, gibt Dumas an, dass, wenn das Oel über gepulvertes Antimon-Kalium rectificirt werde, es vollkommen dieselben Eigenschaften erlange, die das Terpenthinöl besitzt. Der Widerspruch, welcher in diesen Angaben zu liegen scheint, kann nur scheinbar sein, weil, wenn die innere Umsetzung durch

katalytische Kraft so leicht bewirkt werden kann, es wohl denkbar wäre, dass das Antimonkalium das Oel aus dem Zustande, in welchen es durch Einfluss der Salzsäure versetzt war, wieder zurückführt.

Krystallisirte Substanz des Terpenthinöls. Ausser dem schon erwähnten Stearopten enthält das Terpenthinöl noch eine geringe Menge eines anderen Stearoptens, das man besonders aus dem schon lange aufbewahrten Oel erhält, aus dem es sich bisweilen in Krystallen absetzt. Man erhält es theils durch Abkühlung, theils dadurch, dass man das Oel längere Zeit in einem Destillationsgefässe einer Temperatur von + 50° aussetzt, wobei sich das Stearopten sublimirt, theils durch Destillation des Oels ohne Wasser, wobei gegen das Ende ein saures Wasser übergeht, welches dasselbe aufgelöst enthält, und woraus es sich durch Abkühlung bis zu mehreren Graden unter 0° nach mehrtägigem Stehen absetzt. Es schiesst in durchsichtigen, farblosen, geraden rhombischen, fast rechtwinkligen Säulen an, die oft 5 bis 6strahlige Sterne bilden. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei + 150°, und sublimirt sich unverändert zwischen + 150° und 155°. Auf glühende Kohlen geworfen, verflüchtigt es sich mit harzartigem Geruch, ohne sich zu entzünden. Es löst sich in 200 Th. kalten und in 22 Th. kochenden Wassers auf, und krystallisirt daraus beim Erkalten. Es ist auf blaues und geröthetes Lackmuspapier ohne Wirkung. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen; auch von Aether wird es aufgelöst; warmes Terpenthinöl löst dasselbe auf, ohne es wieder in der Kälte abzusetzen. In warmem Mohnöl aufgelöst, setzt es sich daraus beim Erkalten wieder ab. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe und unter Entwickelung balsamischer, nach Moschus riechender Dämpfe aufgelöst, welche das Lackmuspapier vorübergehend röthen. Aus der sauren Auflösung wird es von Wasser, aber mit veränderten Eigenschaften niedergeschlagen. Concentrirte Salpetersäure löst dasselbe in der Kälte unverändert auf, und zersetzt es in der Wärme. Essigsäure löst dasselbe, auch in der Kälte, leicht auf. In dieser Art von Auflösung befindet es sich in dem übergehenden sauren Wasser bei der Destillation des Terpenthinöls. Chlorwasserstoffsäure löst

dasselbe erst in der Wärme auf. Alkalien wirken nicht darauf und entwickeln daraus keinen Ammoniakgeruch. Es ist ziemlich wahrscheinlich, dass dieser krystallinische Körper ein Zersetzungs-Product ist, und zufolge seiner Analyse hat es den Anschein, als wäre er nur durch Vereinigung des Terpenthinöls mit Wasser entstanden. Auch hat man die Beobachtung gemacht, dass er gar nicht in frischem Terpenthinöl vorkommt, sondern am häufigsten in einem alten, welches mit Wasser umdestillirt worden ist. Wir haben davon übereinstimmende Analysen von Dumas und Peligot, sowie von Blanchet und Sell. Die Analyse der letzteren hat gegeben:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	70,91	—	10	—	70,19
Wasserstoff	12,05	—	20	—	11,44
Sauerstoff	17,04	—	2	—	18,36

Versucht man diese Atome zu einer rationellen Formel zusammen zu paren, so erhält man ohne Schwierigkeit $C^{10}H^{16} + 2\dot{H}$, d. h. eine Verbindung von 1 Atom Terpenthinöl mit 2 Atomen Wasser. Unsere Kenntniss dieser Art von Verbindungen ist noch zu neu, um entscheiden zu können, ob eine solche Verbindung des Oels mit Wasser wahrscheinlich ist, oder nicht. Dabei stellt sich auch die Möglichkeit heraus, dass die Verbindung auch das Hydrat eines Oxyds sein kann, indem die Hälfte des Sauerstoffs dem Hydratwasser angehört $= C^{10}H^{18}O + \dot{H}$.

Der krystallinische Körper, welchen Dumas und Peligot untersuchten, hatte eine andere Zusammensetzung. Sie erhielten ihn gleich beschaffen und zusammengesetzt aus dem Oel von *Ocymum basilicum*, dem Oel von *Cardomomum minus* und aus Terpenthinöl.

	Terpenth.		Cardamom.		Basil.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	63,8	—	63,8	—	64,0	—	10	—	63,6
Wasserstoff	11,4	—	11,5	—	11,4	—	22	—	11,4
Sauerstoff	24,8	—	24,7	—	24,6	—	3	—	25,0

Er enthält also 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff mehr, als der Vorhergehende, woraus dann die Formel $= C^{10}H^{16} + 3\dot{H}$ folgt. Mit Voraussetzung der Richtigkeit der Analysen kann hier also die Frage aufgeworfen werden,

ob es Verbindungen des Terpenthinöls mit 2 und mit 3 Atomen Wasser, oder ob es Verbindungen des Oxyds $= C^{10} H^{18} O$ mit 1 und 2 Atomen Wasser gibt. Künftige Vergleichungen zwischen den Eigenschaften dieser Körper müssen zeigen, ob eine von diesen oder vielleicht noch eine andere Zusammensetznngs-Vorstellung die richtige ist.

Das Terpenthinöl ist eine überall vorkommende Handelswaare. In grossen Quantitäten ist es schwer aufzubewahren. Die Zerbrechlichkeit der Glasgefässe und die Entzündlichkeit des Oels sind Ursache, dass man es nicht gern in grossen Glasflaschen aufbewahrt. Im Grossen verwahrt man es in hölzernen Gefässen, die indessen leicht vertrocknen und es ausfliessen lassen; man muss sie deshalb noch in andere hölzerne Gefässe legen, und den Raum zwischen diesen und den anderen mit Wasser ausfüllen. Das Terpenthinöl wird in der Malerei und beim Lackiren zur Verdünnung der Oelfirnisse, Auflösung des Copals zu hellem Copalfirniss, und überhaupt zur Bereitung der Terpenthinfirnisse u. a. m. gebraucht. In der Heilkunde wird es unter andern innerlich als ein sehr wirksames Mittel gegen den Bandwurm gebraucht.

In Schweden ist eine Art Terpenthinöl aus dem Harze von Fichten und Tannen bereitet worden, und kam vor einiger Zeit im Handel unter dem Namen schwedischer Terpenthinspiritus (*Oleum Pini*) vor. Es gleicht in allen seinen Verhältnissen dem Terpenthinöl, ausgenommen im Geruch, der höchst widrig ist, und da es eben aus dieser Ursache nicht allgemein zu Oelfarben gebraucht werden konnte, so wurde sein Verbrauch zu geringe und seine Gewinnung wurde eingestellt.

Nach Unverdorben enthalten die verschiedenen Arten von Terpenthin noch ein anderes flüchtiges Oel, welches viel schwieriger destillirt, als das gewöhnliche, und nur durch eine länger fortgesetzte Destillation des harzigen Rückstandes mit zu wiederholten Malen erneuerten Mengen Wassers zu erhalten ist. Dieses Oel ist farblos, viel leichter als Wasser und nur schwach nach Terpenthinöl riechend. Es verharzt sich schon in der Vorlage, wenn diese sich erwärmt.

Wachholderöl, (Ol. Juniperi). Wird durch Destillation der gut zerquetschten Wachholderbeeren mit Wasser erhalten. Das Oel liegt in den Beeren in kleinen Behältern

die geöffnet werden müssen, wenn das Oel soll abdunsten können. Es ist farblos oder zuweilen grünlich-gelb. Spec. Gewicht 0,911. Es riecht und schmeckt nach Wachholder. Von Wasser wird es in geringer Menge, und auch von Alkohol nur schwer aufgelöst.

Zufolge einer Untersuchung von **Blanchet** und **Sell** enthalten die noch nicht völlig reifen Wachholderbeeren mehr Oel als die völlig reifen. Folgendes ist das Resultat ihrer hierüber angestellten Versuche: 8 Pfund unreifer Wachholderbeeren gaben durch Destillation mit Salzwasser zwei Unzen Oel, welches durch eine fractionirte Rectification in ein flüchtigeres und in ein weniger flüchtiges zerlegt werden konnte. Dieselbe Quantität reifer Beeren gaben nur eine halbe Unze Oel, welches nur aus dem weniger flüchtigen bestand.

Das *flüchtigere* ist farblos, riecht nach Wachholderbeeren und etwas nach Fichtenreisern. Mit Salzwasser geschüttelt, setzt sich daraus eine krystallinische Substanz ab, wahrscheinlich ein Hydrat des Oels. Das oben auf schwimmende Oel wurde abgenommen, über ungelöschten Kalk rectificirt und durch Chlorcalcium von Wasser befreit. Dieses Oel gehört zu den am wenigsten beständigen. Ein auf Papier gefallener Tropfen davon wird nach einigen Augenblicken zähe und bald in Harz verwandelt. Bei $+25^{\circ}$ hat es ein spec. Gewicht von 0,8392, es kocht bei $+155^{\circ}$, löst sich wenig in Alkohol von 0,85, gibt mit gleichen Theilen wasserfreien Alkohols ein klares Gemisch, woraus es wieder niederfällt im Verhältniss, als mehr Alkohol zugefügt wird. Von Aether wird es aufgelöst, lässt sich aber mit alkoholfreiem Aether in allen Verhältnissen mischen.

Das *weniger flüchtige Oel* kann nicht farblos erhalten werden, wenn es auch demselben Reinigungs-Prozess, wie das flüchtigere, unterworfen wird. Sein spec. Gewicht ist 0,8784 bei $+25^{\circ}$, sein Kochpunkt bei $+205^{\circ}$; es ist wenig löslich in Alkohol von 0,85, bedarf 8 Th. wasserfreien Alkohols zur Auflösung, wird von reinem Aether in allen Verhältnissen aufgelöst, verpufft nicht mit Jod, und wird nicht durch Kalium zersetzt. Beide Oele haben eine mit dem Terpenthinöl ganz gleiche Zusammensetzung, nämlich $C^{10}H^{16}$.

Wird das mit dem Wachholderöl zugleich übergegangene Wasser mit kaustischem Kali versetzt, so fällt eine krystal-

linische Substanz nieder, welche das Hydrat des Terpenthinöls zu sein scheint $= C^{10} H^{16} + 2\dot{H}$. Dieselbe Verbindung wurde auch erhalten, wenn das Wachholderöl mit Wasser vermischt und einige Wochen in einer verschlossenen Flasche sich überlassen wurde, wobei das Hydrat auf der Oberfläche des Oels anschoss.

Eine kleine Beimischung von Wachholderöl zum Branntwein bildet den sogenannten Genievre oder Gin der Engländer. Es wird in der Heilkunde gebraucht und für ein gutes harntreibendes Mittel gehalten, auch ertheilt es, wie das Terpenthinöl, dem Harn einen Veilchengeruch. Das im Handel vorkommende Oel ist häufig mit Terpenthinöl verfälscht, welches man bei der Destillation mit den Wachholderbeeren in die Blase gethan hatte. Diese Verfälschung verräth sich durch das alsdannn viel geringere specifische Gewicht des Oels.

Citronenöl (Ol. de Cedro) wird durch Auspressen der äusseren Schalen der Citronen gewonnen. Es ist in diesem Zustand gelblich, dünnflüssig, von 0,8517 spec. Gewicht; aber mit Wasser umdestillirt, bis $^{3}/_{8}$ übergegangen sind, erhält man, nach de Saussure, ein farbloses Oel, dessen spec. Gewicht bei $+22^{0} = 0{,}847$ ist, und welches selbst bei -20^{0} nicht erstarrt. Das Citronenöl hat einen angenehmen Citronengeruch, der beim ausgepressten angenehmer ist, als beim destillirten. Sein Siedepunkt ist $+167^{0}$. Es hat ungefähr dieselbe Tension, wie das Terpenthinöl; bei $+15^{0}$ trägt sein Gas eine Quecksilbersäule von 9 Millimeter Höhe. Es löst sich in allen Proportionen in wasserfreiem Alkohol auf; aber 100 Th. Weingeist von 0,837 lösen bei $+16^{0}$ nicht mehr als 14 Th. Citronenöl auf.

Die Zusammensetzung des Citronenöls ist mit gleichen Resultaten von Dumas und von Blanchet und Sell untersucht worden, und aus diesen Resultaten, deren Zahlenwerth anzuführen ich für überflüssig halte, folgt, dass das Citronenöl absolut dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das Terpenthinöl und Wacholderbeeröl. Dass aber das Citronenöl nicht als isomerisch mit Terpenthinöl betrachtet werden darf, geht daraus hervor, dass es sich mit dem Chlorwasserstoffsäuregas in einem anderen Verhältnisse vereinigt, was natürlicher Weise auf dem ungleichen Gewicht

der Atome des Oels beruht. Das Citronenöl nimmt nämlich doppelt so viel Salzsäuregas auf, als das Terpenthinöl. Das Gas von Citronenöl ist noch nicht gewogen worden, es ist aber klar, dass die Vergleichung seines spec. Gewichts mit dem spec. Gewicht des Gases vom Terpenthinöl aus diesem Gesichtspunkte von grossem Werth sein würde.

Citronenöl und *Chlorwasserstoffsäure.* Das Citronenöl geht mit dieser Säure Verbindungen ein, die denen vom Terpenthinöl ähnlich sind, und zuerst von Thénard beobachtet, und von de Saussure näher untersucht worden sind. Dieser fand, dass das destillirte Citronenöl bei $+20^0$ und 0,724 Meter Barometerhöhe sein 286faches Volum Chlorwasserstoffsäuregas unter Wärme-Entwickelung aufnimmt, dabei gelb wird und ungefähr $^1/_5$ an Umfang und 0,49 an Gewicht zunimmt. Es erstarrt nachher bei $+12^0$ zu einer krystallinischen Masse, welche durch Pressen zwischen Löschpapier in einen festen und einen flüssigen Theil, welche von zwei verschiedenen, im Citronenöl mit einander vermischten *Oelen* herzurühren scheinen, getrennt werden kann.

Die *flüssige* Verbindung ist gelb, an der Luft rauchend, und riecht, nachdem der Ueberschuss von Säure verdunstet ist, stark nach Thymian. Sie enthält gewöhnlich einen Antheil von der krystallisirten Verbindung aufgelöst, deren ganze Menge sich bei $+25^0$ bis 30^0 darin auflöst. Sie ist nicht weiter untersucht. Die *feste* Verbindung beträgt ungefähr $44^1/_2$ Proc. vom Gewicht des Oels. Sie hat folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt, entweder durch Sublimation oder aus einer Auflösung in Alkohol, in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen, die oft sehr platt oder blattförmig sind. Sie hat einen schwachen Geruch nach Thymian, ist sehr zähe, schwerer als Wasser, lässt sich nur sehr schwer entzünden und brennt unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. In der Luft verändert sie sich nicht, sublimirt sich aber in den Gefässen, worin man sie aufbewahrt, und setzt sich krystallisirt an die Wände an. Bei $+41^0$ schmilzt sie und nimmt beim Erkalten eine glänzende, krystallinische Textur an, war sie aber stärker, bis zum Sieden, erhitzt, so erstarrt sie erst bei $+20^0$. In einem Destillationsgefässe schnell bis zu $+160^0$ erhitzt, geräth sie ins Kochen und lässt sich ohne bemerkbare Veränderung destilliren. Die

überdestillirte und krystallisirte Masse nimmt nur einen geringen ölartigen Ueberzug an. Wird sie aber langsam destillirt oder lange bei + 60° erhalten, so zersetzt sie sich theilweise; ein Theil sublimirt sich in, mit Regenbogenfarben spielenden Blättern, und ein anderer destillirt als ein saures Oel über, das noch einen Antheil der unzersetzten Verbindung aufgelöst enthält.

Die feste Verbindung ist in Wasser unauflöslich, aber bei + 14° in 6 Th. Alkohols von 0,806 auflöslich. In Aether ist sie leicht löslich. Sie wird von concentrirter Schwefelsäure, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas aufgelöst. Die Auflösung ist gelb, bildet mit Wasser eine Emulsion, worauf ein sehr verändertes, grüngelbes, dickes und stinkendes Oel schwimmt. Rauchende Salpetersäure greift dieselbe in der Kälte wenig an. Sie löst sich darin zum Theil auf, zum Theil wird sie dadurch zerstört. Der zersetzte Theil fällt die Silberauflösung, aber der aufgelöste bewirkt die Fällung nur in dem Grade, als er zersetzt wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird dieselbe nicht aufgelöst oder verändert.

Von undestillirtem Citronenöl erhält man mit Chlorwasserstoffsäuregas weit weniger von der krystallisirten Verbindung; es wird dadurch dunkler, setzt Krystalle erst bei + 10° ab, enthält eine schwarze, zähe Substanz nebst einem gelben Farbstoff aufgelöst, und setzt einige Tropfen einer braunen und schweren Flüssigkeit ab, die sich nicht mit dem sauren Oel vermischen lässt.

Diese Verbindung ist von de Saussure, Dumas und von Blanchet und Sell analysirt worden. Dumas's Resultate stimmen mit denen der beiden letztgenannten überein; hiernach ist sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	57,78	—	5	—	57,94
Wasserstoff	8,81	—	9	—	5,50
Chlor	33,56	—	1	—	33,56

Die Formel dafür wird also entweder $C^{10}H^{16} + HCl$, oder $C^{10}H^{18} + Cl$. Diese Verbindung kann durch Destillation über Kalihydrat zersetzt werden, am besten aber dadurch, dass man sie in Dampfform durch eine mit ungelöschter Kalkerde gefüllte Glasröhre, die so erhitzt wird, dass die Dämpfe sich

darin nicht wieder verdichten können, hindurchleitet. In der Vorlage erhält man dann ein gelbliches Oel, welches durch Rectification über Kalkerdehydrat und hierauf über *Kalium* oder pulverisirtes Antimonkalium farblos erhalten wird. Es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, ganz so wie der der salzsauren Verbindung, ist klar, hat bei + 15° ein spec. Gewicht von 0,8569, und kocht bei + 165°. Im Uebrigen besitzt es die anderen Eigenschaften des Citronenöls. Absorbirt es aufs Neue Salzsäuregas, so färbt es sich braun, ganz so wie das frische Citronenöl, und die feste neugebildete Verbindung scheidet sich erst nach ein Paar Tagen ab. Dumas fand, dass dieses Oel auch in Betreff seines Geruchs mit dem Citronenöl übereinstimme, und sowohl er, wie Blanchet und Sell fanden, dass es eine dem Citronenöl vollkommen gleiche Zusammensetzung hat.

Bei längerer Aufbewahrung in schlecht verschlossenen Gefässen bildet sich in dem Citronenöl eine Art *Stearopten*, welches in seinen Eigenschaften etwas von den *flüchtigen* Oelen abweicht. Dieses Stearopten kann auf eine zweifache Art aus dem Oel geschieden werden; entweder kocht man das veränderte Oel mit ein wenig Wasser; dieses wird sauer, weil es dem Oel auch Essigsäure, die es enthält, entzieht, das darin aber zugleich gelöste Stearopten setzt sich beim Erkalten daraus ab, wovon man noch mehr daraus erhält, wenn die Essigsäure gesättigt und dann die Flüssigkeit unter 0° abgekühlt wird. Oder man löst das alte Citronenöl in Alkohol, fällt aus der Lösung das Oel durch Wasser, und verdunstet die klare Flüssigkeit bei einer Temperatur von + 36 bis 40°; hierbei krystallisirt das Stearopten in glänzenden, ungefärbten und durchsichtigen Nadeln. Es schmilzt bei + 43 bis 45° und verwandelt sich beim Erkalten in eine krystallinische Masse. Es sublimirt ohne Veränderung. Kaltes Wasser übt darauf nur eine schwache Wirkung aus, kochendes Wasser löst es aber in grosser Menge auf, so dass die gesättigte Lösung beim Erkalten zu einer Masse erstarrt. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Keine dieser Auflösungen röthet Lackmus oder bräunt Curcuma. Schwefelsäure löst dasselbe sogleich auf, färbt sich dabei roth und verbreitet einen angenehmen Geruch. Wasser fällt aus dieser Auflösung eine weisse, harzähnliche Masse,

welche erst bei $+100^0$ schmilzt. Salpetersäure löst dieses Stearopten in der Kälte ohne bemerkbare Veränderung. In der Wärme wirkt sie darauf zersetzend, wobei sich aber nicht Oxalsäure bildet. Eben so wird es von der Chlorwasserstoffsäure ohne Beihülfe von Wärme aufgelöst; die gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen, wird aber beim Erkalten wieder klar. Dieses Stearopten löst sich auch in Essigsäure; Alkalien scheinen aber darauf nicht zu wirken, sondern nur das Wasser, worin sie sich aufgelöst befinden. Dieses Stearopten ist von Boissenot beschrieben worden.

Das Citronenöl wird zu Parfümerien, und nur wenig in der Arzneikunde gebraucht.

Bergamottöl. Man erhält es durch Pressen der Fruchtschalen der Bergamotte (*Citrus bergamium et aurantium*); sein Geruch ist dem der Orangen ähnlich, es ist klar, gelblich, dünnflüssig. Es besitzt ein spec. Gewicht von 0,888 und erstarrt ein wenig unter 0°. Dieses Oel ist wenig untersucht worden. Ich habe es zu den Oelen gezählt, welche keinen Sauerstoff enthalten, weil es mit dem Citronenöl viel Aehnlichkeit besitzt. Boissenot gelang es, aus altem Bergamottöl ein Stearopten auszuziehen, welches dem aus altem Citronenöl ähnlich war. Brandes hat gefunden, dass Schwefelsäure das Bergamottöl in ein Harz verwandelt und dasselbe zugleich dunkelgelb färbt. Die so erhaltene Masse gab bei der Destillation mit Wasser zwei flüchtige Oele, die durchaus nicht mehr wie Bergamottöl rochen. Die dabei zurückbleibende harzige Masse konnte in 3 Harze zerlegt werden.

Das Stearopten im Rosenöl werde ich bei diesem Oel, und das dem Terpenthinöl gleich zusammengesetzte Oel im Copaivabalsam bei diesem beschreiben.

B. Sauerstoffhaltige flüchtige Oele.

Die Anzahl dieser Oele ist sehr gross, nur wenige davon sind genauer untersucht. Die hier abzuhandelnden werde ich eintheilen in: *a)* aromatische, *b)* scharfe und blasenziehende, *c)* giftige, blausäurehaltige, und *d)* Campher.

a) Aromatische Oele.

Anisöl, (Ol. Anisi), aus Anis, dem Samen von *Pimpinella Anisum*. Es ist farblos oder gelblich, hat den Geruch und Geschmack vom Anis, gesteht nach und nach bei + 10°, wird aber nicht eher als bei + 17° wieder flüssig. Das Verhältniss von Elaeopten und Stearopten, woraus dieses Oel gemischt ist, variirt oft, und bisweilen, wie wohl selten, ist dieses Oel so arm an Stearopten, dass es sich bei 0° noch flüssig erhält. Eine Analyse des so gemischten Oels kann daher von keinem grossen Werth sein, weil das Resultat nach ungleicher Mischung verschieden sein muss. Blanchet und Sell haben ein Oel analysirt, welches bei + 10° erstarrte, sie fanden es zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	81,35
Wasserstoff	8,55
Sauerstoff	10,10

Sein spec. Gewicht ist bei + 25° = 0,9857, und seine Tension bei + 15°,5 trägt eine Quecksilbersäule von 1½ Millimeter Höhe. Es lässt sich mit Alkohol von 0,806 in allen Verhältnissen vermischen, aber Alkohol von 0,84 löst bei + 25° nur 0,42 seines Gewichts davon auf. Durch Verharzung in der Luft verliert er seine Neigung zu gestehen. Es besteht aus zwei Oelen, einem bei gewöhnlicher Temperatur festen und einem flüssigen.

a) Stearopten vom *Anisöl*, wird durch Auspressen bei 0° zwischen Löschpapier erhalten, und beträgt ungefähr ¼ vom Gewicht des Oels. Es bildet eine weisse, krystallinische Masse, die sich zu einem trocknen Pulver zerreiben lässt, hat die Härte von Zucker, schmilzt bei + 20°, ist in krystallisirtem Zustand schwerer als Wasser, hat bei + 12° = 1,014, aber bei + 25° = 0,9849, bei + 50° = 0,9669, und bei + 94° = 0,9256 spec. Gewicht, verglichen mit dem des Wassers bei + 12°. Es ist weniger flüchtig als das Elaeopten, und seine Tension entspricht einer Quecksilbersäule von 1 Millimeter. Sein Schmelzpunkt ist bei + 16° und sein Kochpunkt bei + 220°. Es ist auch schwerer in Alkohol auflöslich, und braucht bei + 10° 4 Th. Alkohols von 0,806, wiewohl es bei + 15° in $^6/_{10}$ seines Gewichts von demselben Alkohol aufgelöst wird. So lange es seine Krystallform behält, verändert

es sich nicht in der Luft. Ich habe schon vorher seines Verhaltens zur Luft im geschmolzenen Zustand erwähnt. Das verharzte Oel krystallisirt nicht mehr. Das Anis-Stearopten ist sowohl von Dumas als auch von Blanchet und Sell analysirt worden, und zwar mit einem gleichen Resultate, nämlich:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	81,21	—	10	—	81,40
Wasserstoff	8,12	—	12	—	7,98
Sauerstoff	10,67	—	1	—	10,62

b) Das *Elaeoplen* vom *Anisöl* ist nicht weiter untersucht.

Das im Handel vorkommende Anisöl soll bisweilen mit Baumöl, worin man etwas Wallrath geschmolzen hat, verfälscht werden.

Aus den Samenkapseln und dem Samen von Sternanis, *Illicium anisatum*, erhält man durch Destillation ein im Geruch und Geschmack dem Anisöl ähnliches Oel, welches aber dünnflüssig ist, und sich noch bei + 2⁰ flüssig erhält. Es ist sowohl in Alkohol als in Aether leicht auflöslich.

Cajeputöl, (*Ol. Cajeputi*,) wird auf den Molucken durch Destillation der trocknen Blätter von *Melaleuca Leucadendron* bereitet. Der Name Cajeput bedeutet in der Landessprache der weisse Baum. Dieses Oel ist grün, schmeckt brennend und riecht stark nach Campher, Terpenthin und Sadebaum, ist dünnflüssig und hat bei + 9⁰ = 0,978 spec. Gewicht. — Man hat darüber gestritten, ob die grüne Farbe dem Oel eigenthümlich sei oder von Kupferoxyd herrühre, weil das Oel im Handel in Kupferflaschen vorkommt. Mit Wasser umdestillirt, soll es farblos oder gelblich erhalten werden und in der Retorte ein Harz zurücklassen, welches Ammoniak blau färbt. Nach Leverköhn ist das grüne Cajeputöl aus zwei Oelen zusammengesetzt, die durch Destillation getrennt werden können. Anfänglich gehen ⁷/₈ von dem Oel ungefärbt über, welcher Antheil ein spec. Gewicht von 0,897 hat; darauf geht viel langsamer ein grünes Oel über, dessen spec. Gewicht 0,920 ist, und welches einen schwächeren aber schärferen Geruch besitzt. Wiewohl nicht zu leugnen ist, dass man häufig ein kupferoxydhaltiges Cajeputöl findet, so ist dieses doch nicht immer die Ursache seiner grünen Farbe. Den Kupfergehalt entdeckt man leicht darin, wenn

man es mit salzsäurehaltigem Wasser schüttelt; und dieses nachher mit Kaliumeisencyanür versetzt; nach der Scheidung der Flüssigkeiten erscheint die Salzlösung von gefälltem Cyaneisenkupfer roth gefärbt. Auch kann man das Kupfer darin entdecken, wenn man es mit verdünnter Salzsäure schüttelt, und in diese dann einen blanken Eisenstab stellt.

Blanchet und Sell haben ein Cajeputöl beschrieben, welches sie für ganz unverfälscht hielten. Sein spec. Gewicht war = 0,9274 bei + 25°, und es kochte bei + 175°. Seine grüne Farbe ging bei + 120° in Gelb über und das Destillat war farbenlos. Das zuerst übergehende hatte 0,9196 spec. Gewicht und kochte bei + 173°, das letzte kochte bei + 175°. Bei der Destillation blieb eine kleine Menge Harz zurück, welches nach dem Verbrennen keine Asche zurückliess, das Oel enthielt also kein Kupfer. In dem rectificirten Oel löste sich Jod ohne Verpuffung auf. Kalium wurde darin zu Kali oxydirt, ohne dass das Oel dabei braun wurde. Schwefelsäure färbte das Oel in der Kälte gelb. Salpetersäure bewirkte dagegen keine Veränderung. Sie fanden es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	77,90—78,11	—	10	—	78,12
Wasserstoff	11,57—11,38	—	18	—	11,49
Sauerstoff	10,53—10,51	—	1	—	10,38

Es wird bisweilen mit Terpenthin-, Rosmarin-, oder *Sade*baumöl nachgemacht, indem man darin Campher auflöst und sie mit Harz von *Achillea Millefolium* grün färbt. Das Cajeputöl wird in der Medicin gebraucht.

Dillöl, (*Ol. Anethi*), aus Dill, *Apium graveolens*. Es ist blassgelb, riecht durchdringend nach Dill, schmeckt süsslich und brennend. Sein spec. Gewicht ist 0,881. Es ist in 1500 Th. Wassers auflöslich, und wird von Alkohol und Aether sehr leicht aufgenommen. Seine gesättigte Auflösung in Wasser wird in der Medicin unter dem Namen von *Aqua anethi* gebraucht.

Fenchelöl, (*Ol. foeniculi*), aus dem Samen von *Anethum Foeniculum*. Es ist farblos oder gelblich, schmeckt und riecht nach Fenchel, und hat 0,997 spec. Gewicht. Es gesteht unter + 10° zu einer krystallinischen Masse, die sich durch Auspressen zwischen Löschpapier zerlegen lässt in ein

ein Stearopten, welches schwerer als Wasser ist, breite Krystallblätter bildet, und bedeutend weniger flüchtig und weniger in Wasser auflöslich ist, als das Elaeopten, welches auf Wasser schwimmt, sich darin in bedeutender Menge auflöst, und welches, zu Anfang der Destillation des ganzen Oels mit Wasser, in einem grösseren Verhältniss als das Stearopten, übergeht. Nach den Analysen von Göbel und Blanchet und Sell ist das Fenchelöl zusammengesetzt aus:

	Bl. und Sell.		Göbel.
Kohlenstoff	77,19	—	75,4
Wasserstoff	8,49	—	10,0
Sauerstoff	14,32	—	14,6

Diese grossen Verschiedenheiten haben wahrscheinlich darin ihren Grund, dass die zur Analyse angewandten Oele Gemische aus ungleichen Mengen von Elaeopten und Stearopten waren, wiewohl in diesem Fall hauptsächlich der Gehalt an Sauerstoff hätte verschieden sein müssen, was er nicht ist.

Das *Fenchelöl-Stearopten* wurde von Blanchet und Sell zur Analyse auf die Weise abgeschieden, dass sie das Oel in 90procentigem Alkohol bis zur Sättigung auflösten, und diese Auflösung hierauf bis zu — 15° abkühlten, wobei das Stearopten auskrystallisirte. Den Schmelzpunkt, Kochpunkt und die Zusammensetzung dieses Stearoptens fanden sie mit dem Anis-Stearopten so vollkommen übereinstimmend, dass sie es damit für identisch erklären, und die Verschiedenheiten beider Oele allein nur dem Elaeopten, welches in beiden Oelen verschiedene Eigenschaften besitzt, zuschreiben. — Das Fenchelöl, so wie auch seine Auflösung in Wasser, sind Arzneimittel. Aus dem Fenchelwasser schiesst das Stearopten bisweilen in Krystallen an. Ausserdem wird es zum Parfümiren der Seife gebraucht.

Fuselöle. Die zur Weingährung dienenden Pflanzensubstanzen enthalten gewöhnlich, in sehr geringer Menge, flüchtige Oele, welche sich beim Branntweinbrennen mit den Wasser- und Alkohol-Dämpfen verflüchtigen, so dass sie in zunehmendem Verhältniss in den zuletzt übergehenden, weniger Spiritus haltenden Wasserdämpfen enthalten sind welche sich zu einer milchigen Flüssigkeit condensiren, die

das Oel in der Ruhe absetzt. Diese Oele hängen dem Alkohol hartnäckig an, der dadurch, wie man es nennt, einen Fuselgeschmack bekommt. Die Fuselöle sind aus verschiedenen Materialien verschieden, und unterscheiden sich von den gewöhnlichen flüchtigen Oelen dadurch, dass sie sich so leicht mit kaustischem Alkali vereinigen. Es ist noch unentschieden, ob diese Oele in den zur Gährung angewandten Pflanzenstoffen schon gebildet vorhanden waren, oder ob sie erst durch die Gährung selbst erzeugt werden. Wiewohl die erstere Ansicht vorläufig die wahrscheinlichste ist, so sind doch auch Umstände vorhanden, die für die letztere sprechen.

1. Fuselöl aus *Getreide* ist bei gewöhnlicher Temperatur halb fest, weiss, sieht in der Kälte talgartig aus, und besteht einem grossen Theile nach aus Stearopten. Es schmeckt und riecht sehr unangenehm, schwimmt auf Wasser und 30 procentigem Branntwein. Durch einen Kupferoxydgehalt ist es oft grün gefärbt. Erwärmt, schmilzt es und wird gelb. Auf Papier hinterlässt es bisweilen nach dem Verdampfen einen Fettfleck, wenn es sich schon an der Luft verändert hat. Es löst sich in 6 Th. wasserfreien Alkohols und in 2 Th. Aethers, und man behauptet, dass eine in der Wärme gesättigte Lösung in Alkohol beim Erkalten in Blättern krystallisire. Wasser löst davon nur eine sehr kleine Menge auf, und es fällt nieder, wenn gewöhnlicher Branntwein mit Wasser verdünnt oder stark abgekühlt wird. Kaustisches Kali löst es langsam auf, weil die Verbindung in alkalischem Wasser wenig löslich ist, und sich in Gestalt einer öligen Schicht, die in der Kälte erstarrt, abscheidet und 60 Th. Wasser zur Auflösung bedarf. Von gut ausgeglühter Kohle wird es eingesogen, und man kann es mit Hülfe von Thierkohle dem Branntwein vollständig entziehen. Nach Buchner erhält man noch ein anderes Oel, wenn man den Rückstand, welcher bei der Rectification des Kornbranntweins bleibt, mit Kochsalz sättigt, und dann die Destillation fortsetzt. Man erhält dann ein hellgelbes, flüssiges Oel, welches in der Kälte nicht erstarrt, einen unangenehmen Geruch und einen scharfen Geschmack besitzt. Sein spec. Gewicht ist = 0,835. In Alkohol und Aether ist es auflöslich.

2. *Fuselöl* aus *Kartoffeln* hat ganz andere Eigenschaften. Man erhält es in ziemlicher Menge, wenn die Destillation noch fortgesetzt wird, nachdem der Branntwein schon übergegangen ist. Man erhält dann ein gelbliches Oel, welches sowohl Wasser als Spiritus enthält. Zuerst mit Wasser, und hierauf mit Pulver von Chlorcalcium geschüttelt und umdestillirt, hat es, nach Pelletan, folgende Eigenschaften: Es ist farblos, klar, von eignem Geruch und wärmendem, bitterem und anhaltendem Geschmack; es hinterlässt auf Papier keinen Fettflecken, bleibt noch bei —18° flüssig, und krystallisirt dann wie Anisöl. Es kocht, wenn es rein ist, bei +125° (nach Dumas bei 130° bis 132°), enthält es aber Wasser oder Alkohol, so kocht es leichter. Sein spec. Gewicht ist 0,821, aber bei Wassergehalt, 0,8233. Das spec. Gewicht seines Gases ist bei 0° und 0m 76 = 3,147. Es brennt mit leuchtender, nicht rauchender Flamme, verlischt aber, wenn es nicht zuvor erhitzt oder mit einem Docht versehen ist. Es löst sich etwas in Wasser auf, das davon den Geschmack und die Eigenschaft, beim Schütteln zu schäumen und zu perlen, bekommt. Selbst das Oel nimmt Wasser auf. Mit Alkohol vermischt es sich in allen Verhältnissen, und Wasser scheidet daraus nicht das Oel ab, wenn nicht die Menge des Alkohols sehr geringe ist. Im Kochen löst es Schwefel auf und vereinigt sich leicht mit Jod. Von Chlor wird es grün. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit carmoisinrother Farbe aufgelöst und daraus von Wasser mit gelber Farbe niedergeschlagen. Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an, in der Wärme entwikkelt sich Salpeternaphtha. Chlorwasserstoffsäuregas verwandelt dasselbe in Chlorwasserstoffnaphtha, die sich auch nach einigen Tagen aus seiner Verbindung mit Chlor entwickelt. Es lässt sich in allen Verhältnissen mit Essigsäure vermischen. Es wird von concentrirten kaustischen Alkalien aufgelöst und daraus von Wasser niedergeschlagen. Es löst essigsaures Kali auf, und nimmt das Goldchlorid aus seiner wässrigen Auflösung auf, ohne dasselbe zu verändern. Kalium oxydirt sich darin mit Gasentwickelung. Es ist nicht giftig, wenigstens verursachte es bei Hunden, esslöffelweise gegeben, nur Erbrechen. Es ist von Dumas analysirt worden, nach ihm besteht es aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	69,3	—	5	—	68,6
Wasserstoff	13,6	—	12	—	13,4
Sauerstoff	17,1	—	1	—	18,0

Vergleicht man diese Formel mit dem spec. Gewicht des Oels in Gasform, so erhält man, wenn die Volume aller Bestandtheile sich zu einem Volum verdichtet haben, als spec. Gewicht = 6,1442, wovon die Hälfte sehr nahe mit dem gefundenen spec. Gewicht übereinstimmt. Man kann also vermuthen, dass sich die 18 Volumina zu 2 verdichtet haben, was die einzige Controle ist, die wir über die Richtigkeit der angegebenen Atomzahlen besitzen.

3. Fuselöl aus *Trauben* erhält man beim Branntweinbrennen aus dem in Gährung versetzten Rückstand der ausgepressten Weintrauben, nachdem zuvor der Spiritus übergegangen ist. Es ist, nach Aubergier, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und scharfem unangenehmen Geschmack, wasserklar, und wird in der Luft *schnell gelb*. Für sich destillirt, geht es anfangs unverändert über, fängt aber dann sich zu zersetzen an und wird brenzlich. Es ist in 1000 Th. Wassers auflöslich, welches davon Geschmack und Geruch annimmt. Ein Tropfen davon ertheilt 60 Quart Branntwein Fuselgeschmack. Im Kochen löst es Schwefel auf, der sich beim Erkalten wieder abscheidet. Es ist mit kaustischen Alkalien verbindbar.

Fermentöl. Diese Art von flüchtigem Oel *ist kürzlich* von Brückner entdeckt worden. Es wird in einem Gemisch von Wasser und zerschnittener *Gentiana centaurium* gebildet, welches allmälig einen Geruch bekommt, der nach 48 bis 60 Stunden sein Maximum erreicht hat. Wird dann die Flüssigkeit destillirt, so erhält man ein riechendes Wasser, woraus man durch Umdestilliren eine kleine Portion eines stark riechenden Oels erhalten kann, welches sich ganz und gar durch die Gährung gebildet zu haben scheint, wovon auch sein Name abgeleitet worden ist (*Fermentare* und *Oleum*), weil es ohne vorhergegangene Gährung auf keine Weise aus der frischen Pflanze erhalten oder darin entdeckt werden kann. Es besitzt einen höchst durchdringenden, eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, ist im Wasser ziemlich auflöslich und noch mehr in Alkohol, in Aether,

in fetten und flüchtigen Oelen. Durch oxydirende Substanzen wird es leicht zerstört, es reducirt Silber aus einer Lösung eines Silbersalzes in Ammoniak, und entfärbt eine Lösung von Jodstärke. Seine übrigen Eigenschaften sind nicht weiter ausgemittelt.

Hollunderöl, (Ol. Sambuci), aus den Hollunderblüthen, *Sambucus nigra*. Es hat die Consistenz von Butter. Seine Auflösung in Wasser, *Aqua sambuci*, wird in der Medicin angewendet.

Hyssopöl, (Ol. Hyssopi), von *Hyssopus officinalis*, ist gelb und wird mit der Zeit roth, schmeckt scharf und campherartig. Seine Auflösung in Wasser ist das in der Medicin angewandte *Aqua hyssopi*.

Kalmusöl, (Ol. Calami), aus der Kalmuswurzel, *Acorus Calamus*. Es ist gelb, und hat völlig den Geruch und Geschmack der Wurzel. Wird mit der Zeit roth.

Chamillenöl, (Ol. Chamomillae), wird aus den Chamillenblumen, *Matricaria Chamomilla*, erhalten. Es ist dunkelblau, fast undurchsichtig und dickflüssig, riecht wie Chamillen und schmeckt gewürzhaft. Durch Einfluss von Luft und Licht wird es braun und schmierig. Salpetersäure löst dasselbe mit brauner Farbe auf, und Wasser schlägt daraus ein nach Moschus riechendes Harz nieder. Zuerst mit Schwefelsäure und dann mit Wasser vermischt, soll es sich, nach Hasse, mit Explosion entzünden. Es wird oft auf die Art verfälscht, dass man bei seiner Bereitung zu den Blumen Terpenthinöl zusetzt. Von der preussischen Pharmacopöe wird ein Zusatz von einer Unze Citronenöl auf 3 Pfund Blumen vorgeschrieben, aus dem Grunde, weil sich das Chamillenöl für sich wegen seiner dicken Beschaffenheit so schwer vom Wasser trennt. Es wird als Arzneimittel gebraucht.

Blaue, dem Geruch nach ebenfalls dem Chamillenöl sehr ähnliche Oele erhält man von den römischen Chamillen, *Anthemis nobilis*, von den Blüthen der *Arnica montana*, so wie von den Schafgarbenblüthen, *Achillea Millefolium*; letztere muss aber auf fettem Boden gewachsen sein, weil sonst das Oel grün ist.

Zimmetöl, (*Ol. Cinnamomi*), aus dem Zimmet, der Rinde von *Laurus Cinnamomum*. Es wird auf Ceylon aus den klein zerriebenen, zum Verpacken untauglich gewordenen Zimmetstücken gewonnen. Es geht schwer über, und man wendet dabei einen niedrigen Destillationsapparat und Salz im Wasser an. Es hat eine hellgelbe Farbe, wird aber mit der Zeit bräunlich; es besitzt den süsslich brennenden Geschmack und den angenehmen Geruch des Zimmets in hohem Grade; es ist schwerer als Wasser, sein spec. Gewicht ist 1,035. Es gesteht unter 0° und schmilzt dann erst bei + 5°. In Wasser ist es sehr schwer auflöslich, woraus es sich nach dem Umschütteln fast gänzlich ausscheidet. In Alkohol dagegen ist es sehr leicht auflöslich.

Ueber das Zimmetöl sind neuerlich mehrere Untersuchungen angestellt worden, wodurch sich mehrere, früher unbekannt gewesene Verhältnisse herausgestellt haben.

Blanchet und Sell geben an, dass das im *Handel vorkommende* Zimmetöl aus zwei Oelen gemischt sei, wovon das eine schwerer, das andere leichter als Wasser sei. Daher kommt es, dass es oft von verschiedenen Eigenschaften, aber doch unverfälscht erhalten wird. Das, was sie untersuchten, hatte bei + 25° ein spec. Gewicht von 1,008 und seinen Kochpunkt bei + 220°. Durch Rectification erhielten sie es etwas heller von Farbe, aber nicht farbenlos. *Wurde* das Gemisch von beiden Oelen mit Baryterde und Wasser behandelt, so verband sich das schwerere mit der Baryterde zu einem im Wasser löslichen Salz, aus dessen filtrirter Auflösung das Oel durch Schwefelsäure wieder abgeschieden werden konnte. Dieses machte den reichlichsten Antheil des käuflichen Oels aus. Mit Kalkerde gab es ein in Wasser fast unlösliches Salz. Bereits vor Blanchet und Sell hatte schon Karls bemerkt, dass Ammoniak sich mit dem Zimmetöl verbinde, und damit eine Verbindung bilde, woraus sich an der Luft das Ammoniak nicht verflüchtige. Der Theil des Zimmetöls, der sich nicht mit Basen verbindet, und welcher leichter als Wasser ist, kann von der Lösung des Barytsalzes theils abfiltrirt, theils abdestillirt werden. Blanchet und Sell, so wie auch Goebel haben das käufliche Zimmetöl analysirt, und es zusammengesetzt gefunden aus:

	Blanchet u. Sell.		Göbel.
Kohlenstoff	81,44	—	78,1
Wasserstoff	7,68	—	10,9
Sauerstoff	10,88	—	11,0

Eine noch ausführlichere Untersuchung ist von Dumas und Peligot mit dem Zimmetöl angestellt worden, woraus ich das Folgende anführen will. Im Handel kommen zwei Arten von Zimmetöl vor, nämlich chinesisches, welches eine dunkelrothe Farbe und einen unangenehmen, wandläuseartigen Geruch besitzt, und deshalb von geringerem Werthe ist, so dass nur 36 bis 40 Franken für das Pfund bezahlt werden, und ceylonisches, von dem die Unze 30 bis 40 Franken kostet. Dieses ist aber dennoch nicht rein, daher versuchten Dumas und Peligot das Oel aus der Zimmetrinde durch Destillation mit Salzwasser selbst zu bereiten, was ihnen sehr hoch zu stehen kam. Es musste völlig gesättigte Kochsalzlösung angewandt und bei raschem Feuer destillirt werden. Dabei ging ein milchiges Wasser über, woraus sich das Oel absetzte, welches hierauf mit Chlorcalcium von Wasser befreit, und nun als rein angesehen wurde.

Dieses Oel hat jetzt die Eigenschaft, sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen zu vereinigen, und damit krystallisirbare Verbindungen zu geben, wovon die mit Basen dasselbe mehr der Klasse der Säuren annähern. Da Zimmetöl die Eigenschaft besitzt, beim Erhitzen mit Kalihydrat, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, ein Kalisalz zu bilden, wie dies mit dem Bittermandelöl der Fall ist, so halten sie es für wahrscheinlich, dass dasselbe als eine Verbindung von Wasserstoff mit einem Radical, das sie analog dem Benzoyl *Cinnamyl* nennen, zu betrachten sei. Mit diesem Verhältnisse steht aber nicht die Eigenschaft des Oels, gegen Säuren eine Basis zu sein, im Einklang. Die Zusammensetzung des Oels fanden sie, wie folgt:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	81,8—81,3	—	18	—	82,1
Wasserstoff	6,4— 6,1	—	16	—	5,9
Sauerstoff	11,8—12,6	—	2	—	12,0

Diese Chemiker bemerken, dass man das Zimmetöl hiernach betrachten könne als eine Verbindung von:

1 Atom Benzoyl $14C + 10H + 2O$, und
1 Atom Essigsäureradikal $4C + 6H$

$18C + 16H + 2O$

woraus sich die Bildung der Benzoësäure, welche sich, wie wir weiter unten sehen werden, bei verschiedenen Gelegenheiten daraus erzeugt, erklären lasse.

Uebergiesst man das im Handel vorkommende, sowohl das chinesische als das ceylonische Zimmetöl mit Salpetersäure, und schüttelt es damit zusammen, so vereinigen sie sich allmälig, und verwandeln sich in eine krystallisirte Verbindung, welche oft in langen, durchscheinenden, schiefen Prismen mit rhombischer Basis anschiesst. Ein Theil des Oels geht nicht mit in die Verbindung, und muss dann durch Einsaugung in Papier davon getrennt werden, wobei aber der Zutritt von Wasser wohl zu vermeiden ist. Bei der Verbrennung dieser Verbindung mit Kupferoxyd fanden sie, dass sie besteht aus 1 Atom Zimmetöl, 1 Atom Salpetersäure und 1 Atom Wasser $= C^{18} H^{16} O^2 + \ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$. Wasser und Feuchtigkeit der Luft zersetzen diese Verbindung, wobei das Oel abgeschieden wird; aber das so erhaltene Oel krystallisirt sogleich mit Salpetersäure.

Chlorwasserstoffsäure verbindet sich ebenfalls mit Zimmetöl, wenn man sie gasförmig hineinleitet. Die mit dem sauren Gas gesättigte Masse ist fest, grün, und entspricht der Formel $C^{18} H^{16} O^2 + ClH$.

Mit Ammoniakgas vereinigt sich das Zimmetöl zu einem trocknen, festen Körper, welcher luftbeständig ist, und sich leicht zu Pulver reiben lässt. Die Zusammensetzung ist $= C^{18} H^{16} O^2 + NH^3$. Andere Verbindungen mit Basen sind nicht beschrieben.

Zimmetsäure. Wird Zimmetöl lange aufbewahrt, so setzen sich daraus Krystalle ab. Diese Krystalle sind sauer und haben so viel Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, dass man sie wohl dafür gehalten hat. In kochendheissem Wasser sind sie auflöslich und setzen sich beim Erkalten in Blättern wieder daraus ab. Diese Krystalle sind eine eigenthümliche Säure, welche sie *Zimmetsäure* genannt haben. In den Krystallen aber ist die Säure mit Wasser verbunden. Sie analysirten diese Säure und fanden dafür die Formel $= C^{18} H^{14} O^3$.

Es ist leicht einzusehen, dass diese Säure durch Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der Luft entsteht, denn wenn das Oel nach der Formel $C^{18} H^{16} O^{2}$ zusammengesetzt ist, so ist die wasserhaltige krystallisirte Säure $= C^{18} H^{16} O^{4}$. Wenn das Zimmetöl ein Cinnamylwasserstoff ist, nämlich $= C^{18} H^{14} O^{2} + 2H$, so ist es klar, dass dabei das Cinnamyl mit einem Atom Sauerstoff die Säure bildet, und jene 2 Atome Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff Wasser erzeugen. Ist das Zimmetöl feucht, so geht die Bildung dieser Säure viel schneller vor sich, es wird Sauerstoff absorbirt, aber kein Nebenproduct dabei erzeugt.

Stärker oxydirende Substanzen, wie z. B. kochende Salpetersäure oder Chlorkalk, bewirken die Oxydation noch weiter, so dass sich 4 Atome Kohlensäure neben 2 Atomen Wasser daraus bilden, und $C^{14} H^{10}$ mit 3 Atomen Sauerstoff und 1 Atom Wasser oder einem Atom Kalkerde verbunden zurückbleibt; mit einem Wort, man erhält im ersten Fall krystallisirte Benzoësäure, im letzten aber benzoësaure Kalkerde. Dabei wird, zufolge ihrer Vermuthung, auch Ameisensäure gebildet. Wenn von

1 Atom Zimmetsäure	$18C + 16H + 4O$
erhalten wird 1 Atom Benzoësäure	$14C + 12H + 4O$
so bleiben übrig	$4C + 4H$,

welche mit 6 Atomen Sauerstoff 2 Atome Ameisensäure bilden. Die erhaltene Flüssigkeit hatte wirklich die Eigenschaft nach dem Neutralisiren Silber zu reduciren, wenn sie mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und erwärmt wurde.

Auch mit Chlor verbindet sich das Zimmetöl, und wird es damit gesättigt, so bildet sich eine Substanz, die in langen, weissen Nadeln sublimirt werden kann. Dabei bildet sich Chlorwasserstoffsäure. Den neuen Körper nennen sie *Chlorocinnor;* er besteht aus $C^{18} H^{8} Cl^{8} O^{2}$. Er ist also Zimmtöl, worin die Hälfte des Wasserstoffs durch eine gleiche Anzahl von Chloratomen ersetzt ist. Eine flüssige Verbindung mit Chlor soll sich vor der festen erzeugen, aber sie konnte nicht rein erhalten werden.

Wird Zimmetöl lange aufbewahrt, so setzt es ein Stearopten in grossen, regelmässigen, farblosen oder gelblichen Krystallen ab, das sich leicht pulvern lässt, bei sehr gerin-

ger Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten wieder in Krystallen anschiesst. Es riecht nach Zimmetöl und Vanille, und schmeckt talgartig, hintennach zimmetartig brennend und aromatisch. Es knirscht zwischen den Zähnen; es braucht zum Ueberdestilliren eine sehr hohe Temperatur, und wird dabei braun und brenzlich. Nach dem Erkalten bleibt das Destillat noch lange flüssig, gesteht aber zuletzt zu braunen Krystallgruppen. In Alkohol löst es sich leicht und in grosser Menge auf. Nach dem freiwilligen Verdampfen hinterlässt der Alkohol ein ölartiges Liquidum, das sich nach und nach in Gruppen von farblosen Krystallen verwandelt. Von Schwefelsäure wird es mit tief rothgelber Farbe aufgelöst, und aus dieser Auflösung durch Wasser mit unveränderten Eigenschaften niedergeschlagen. Erwärmt schwärzt und zersetzt sie sich. In concentrirter Salpetersäure löst es sich augenblicklich auf, wenn es als Pulver in kleinen Portionen eingetragen wird, worauf bald Gas mit Heftigkeit sich zu entwickeln anfängt. Wasser schlägt dann ein braunes zähes Liquidum nieder, welches nach dem Auswaschen äusserst bitter schmeckt und im Halse unerträgliches Brennen verursacht. Von Ammoniak wird es zersetzt, unter Abscheidung einer pulverförmigen Substanz und Bildung einer braunen Auflösung. Das Stearopten löst sich in geringer Menge in Essigsäure auf. Die kochendheisse Auflösung setzt dasselbe beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen Krystallen ab. Sie wird von Wasser milchig, und nach dem Abdampfen lässt sie das Stearopten krystallisirt zurück. Die Alkalien lösen eine kleine Menge von diesem Stearopten auf, und bilden milchähnliche, unklare Auflösungen, aus welchen es wieder von Säuren niedergeschlagen wird. Man hat angegeben, dass es durch Alkali ausziehbare Benzoësäure enthalte. Es röthet allerdings das Lackmuspapier, und das Alkali bemächtigt sich dieser Säure, sie beträgt aber nur eine Spur. Wird es mit Alkali gekocht, so wird es, selbst nach der Digestion mit verdünnter Säure, nicht mehr fest, sondern bildet ein dickes, rothgelbes Liquidum. Geschieht das Kochen in einem Destillationsgefässe, so geht mit dem milchigen Wasser eine geringe Menge Stearopten über.

Das Zimmetöl wird sowohl für sich, als in Spiritus aufgelöst, oder in Vermischung mit Spiritus, Wasser und Zuk-

ker (Zimmetwasser) sehr viel in der Heilkunde angewendet. Es ist sehr theuer und wird daher oft mit Oel verfälscht, welches durch Destillation aus den Zimmetknospen, den noch unaufgebrochenen Blüthenknospen des Zimmetbaumes, erhalten wird. Dieses hat mit dem Oele aus der Rinde in Farbe, Geruch, Geschmack und spec. Gewicht sehr viele Aehnlichkeit, schmeckt indessen weniger angenehm und hat einen Nebengeruch von Storax.

Krausemünzöl, (Ol. menthae crispae), aus dem Kraut von *Mentha crispa*. Frisch ist es blassgelb, wird aber mit der Zeit dunkler und rothgelb. Es besitzt den Geruch und Geschmack der Pflanze. Sein spec. Gewicht ist 0,975. Einem höheren Kältegrad ausgesetzt, gesteht es beim Schütteln. Es wird in der Medicin angewendet.

Kümmelöl, (Ol. carvi), aus gewöhnlichem Kümmel, dem Samen von *Carum Carvi*. Es ist blassgelb, und hat Geruch und Geschmack des Kümmels. Sein spec. Gewicht ist 0,94. Ein im Geruche ähnliches, aber weniger angenehmes Oel wird aus dem römischen Kümmel, dem Samen von *Cuminum Cyminum* gewonnen. Es ist blassgelb, dünnflüssig und von brennenderem Geschmack, als das vorige. Sein spec. Gewicht ist 0,975. Das Kümmelöl wird in der Medicin gebraucht, und ist im Kümmelbranntwein enthalten.

Lavendelöl, (Ol. Lavandulae), aus dem Kraut von *Lavandula Spica*, unserem gewöhnlichen Gartenlavendel. Es ist gelb, dünnflüssig, riecht wie Lavendel und schmeckt brennend. Das spec. Gewicht des im Handel vorkommenden ist bei $+20^0 = 0{,}898$, und wird nach dem Destilliren mit Wasser 0,877. Seine Tension entspricht bei $+13^0{,}75$ einer Quecksilbersäule von 73 Millimeter Höhe. Es löst sich in allen Proportionen in Spiritus von 0,83 auf, aber Spiritus von 0,887 löst nicht mehr als 0,42 seines Gewichts Lavendelöl auf. Frisches Lavendelöl verpufft schwach mit Jod unter Bildung eines gelben Dampfs. Wird Lavendelöl mit concentrirter Essigsäure geschüttelt, so trennt sich das Gemische in eine öhlähnliche Verbindung von Essigsäure mit Oel und in eine wasserähnliche Auflösung von Oel in Säure. Letztere enthält mehr Wasser, weil das Oel nur die reine Säure aufnimmt. Wasser zieht die Säure vollständig aus. Das

Lavendelöl ist von de Saussure analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus:

Kohlenstoff	75,50
Wasserstoff	11,07
Sauerstoff	13,07
Stickstoff	0,36

Der Stickstoffgehalt ist wahrscheinlich nur ein Beobachtungsfehler. — Dieses Oel wird häuptsächlich zum Parfümiren gebraucht, und seine Auflösung in Alkohol, *Eau de Lavande*, ist eines der allgemeinsten riechenden Wasser.

Im Handel kommt, unter dem Namen von *Spieköl*, eine andere Art von Lavendelöl vor, die man im südlichen Europa aus einer uncultivirten Varietät von *Lavandula Spica*, die breitere Blätter hat, und daher *latifolia* genannt wird, destillirt. Dieses Oel hat einen weniger lavendelartigen Geruch und zugleich etwas von Terpenthinöl, mit dem es ausserdem oft verfälscht wird. Es ist so wohlfeil, dass es oft zu demselben Endzweck wie Terpenthinöl gebraucht wird.

Nach Proust's Angabe setzt sich aus dem Lavendelöl ein Stearopten in Krystallen ab, zumal wenn das Oel in unvollkommen verschlossenen Gefässen steht, das oft 1/4 vom Gewicht des Oels betragen soll, und durch Auspressen in der Kälte und Sublimation gereinigt werden kann. Proust hielt es mit Campher für identisch, und die Bereitung des Camphers auf diese Weise für sehr vortheilhaft. Nach einer Analyse von Dumas ist diese Campherart in der That mit dem Campher aus dem Campherbaum ganz gleich zusammengesetzt.

Wermuthöl, (*Ol. Absinthii*), aus dem ganzen Kraut von Wermuth, *Artemisia Absinthium*. Es ist gelb oder bisweilen grün, hat den charakteristischen Geruch des Wermuths und einen ihm ähnlichen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist nach Brisson = 0,9073, nach Brandes = 0,9725. So lange es frisch ist, detonirt es mit Jod. Durch Behandlung mit Salpetersäure von 1,25 wird es sogleich dunkelblau, worauf es allmälig seine Farbe in dunkelbraun umändert. Wird in der Arzneikunde angewendet.

Muskatnussöl, (*Ol. Macidis*), aus den Muskatnüssen und vorzüglich aus den Muskatblüthen, dem gelblichen, häutigen Ueberzug der Muskatnüsse. Dieses Oel ist farblos oder

gelblich, etwas dickflüssig, und besitzt einen aromatischen, starken Muskatgeruch, einen brennenden Geschmack und ist von 0,948 spec. Gewicht. Es besteht aus zwei Oelen, die durch Schütteln mit Wasser von einander getrennt werden können, indem das eine, welches das flüchtigste und aromatischste ist, obenauf schwimmt, und das andere schwerere, butterähnliche zu Boden sinkt. Bei der Wärme der Hand wird es flüssig.

Wenn Muskatnussöl einige Zeit gestanden hat, setzt es ein Stearopten in Gestalt einer krystallinischen Kruste ab, welches John Myristicin genannt hat. Dieses Stearopten hat einen aromatischen Geruch und Muskatgeschmack. Zum Schmelzen bedarf es mehr, als + 100°, fliesst dann wie ein Oel und verdampft bei stärkerer Hitze mit Hinterlassung eines Kohlenflecks. Bei der Destillation zersetzt es sich etwas, liefert zuerst ein wasserklares, und hernach ein gelbes Oel, so wie etwas Wasser, das aromatisch riecht und brennend schmeckt, und alkalisch reagirt, ohne Ammoniak zu enthalten. Es löst sich in 19 Th. kochenden Wassers auf, und beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer schneeweissen krystallinischen Masse, aus der sich das Wasser auspressen lässt. Beim langsamen Abdampfen dieses Wassers schiesst es daraus in farblosen, wasserklaren, langen und dünnen prismatischen Tafeln, mit zweiflächiger Zuspitzung, an. In Alkohol und in Aether ist es leicht auflöslich. Mit concentrirten Säuren ist es verbindbar und lässt sich daraus durch Wasser wieder ausziehen. Seine wässrige Auflösung fällt nicht die Salze von Baryterde, Blei, Eisen, Quecksilber oder Gold.

Das Muskatnussöl wird in der Heilkunde angewendet.

Gewürznelkenöl, (*Ol. Caryophillorum*), aus den Gewürznelken, den noch unentwickelten Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*. Es ist farblos oder gelblich, hat einen starken Geruch nach Gewürznelken und einen brennenden Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,061. Es ist eines der am wenigsten flüchtigen Oele und schwer überzudestilliren.

Das Gewürznelkenöl ist durch seine chemischen Eigenschaften sehr merkwürdig, deren Kenntniss man den Untersuchungen von Bonastre verdankt. Nach diesem Chemiker löst sich das Nelkenöl in Alkohol, Aether und in concentrirter Essigsäure. Es erstarrt nicht bei einer Temperatur von

— 18 bis — 20°, selbst wenn es dieser Temperatur mehrere Stunden lang ausgesetzt wird. Es absorbirt Chlor, und färbt sich dabei grün und dann braun. In diesem Zustand enthält es Chlorwasserstoffsäure und ist verharzt. Salpetersäure färbt es roth, und wenn das Gemisch erhitzt wird, so bildet sich darin Oxalsäure. Schwefelsäure färbt es nach Brandes ebenfalls roth. Vermischt man das Oel allmälig mit $^1/_3$ seines Gewichts Schwefelsäure, die man in kleinen Portionen zufügt, damit es sich damit nicht zu stark erhitze, so erhält man eine saure Flüssigkeit, in deren Grunde sich ein schönes purpurfarbenes Harz befindet, welches nach dem Abwaschen hart und zerbrechlich ist. Alkohol löst es mit dunkelrother Farbe auf, und Wasser erzeugt in dieser Lösung einen blutrothen Niederschlag. Auch löst es sich in Aether auf. Wenn man die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so scheidet sich daraus ein dunkelgefärbtes Oel ab, welches mit Wasser destillirt ein flüchtiges, klares Oel gibt und eine neue Portion des purpurfarbenen Harzes zurücklässt. Besonders aber sind die Verbindungen, die das Oel mit den Salzbasen bildet, interessant. Behandelt man das Nelkenöl mit einer gleichen Gewichtsmenge concentrirter kaustischer Natronlauge, so verdickt es sich damit sehr bald, und es bilden sich in dem Gemisch feine, blättrige Krystalle. Mischt man nun Wasser hinzu und destillirt, so geht eine kleine Menge eines Oels über, welches sich in Betreff seines Geruchs und seiner chemischen Eigenschaften von dem Nelkenöl unterscheidet. Während dem Erkalten scheidet die in der Retorte gebliebene Flüssigkeit eine grosse Menge krystallinischer Nadeln aus, welche, durch Pressen von der alkalischen Flüssigkeit befreit, beinahe geruchlos sind, welche aber zugleich alkalisch und wie das Oel brennend schmecken. Diese Krystalle brauchen zur Auflösung 10 bis 12 Theile kalten Wassers. Behandelt man das Nelkenöl in gleicher Art mit kaustischem Kali, so liefert es unter denselben Umständen krystallinische Blättchen. Das Oel absorbirt hineingeleitetes Ammoniakgas und verdickt sich damit. Die feste Verbindung, welche sich in diesem Falle bildet, bleibt nach Bonastre fest, so lange die Flasche, worin es enthalten ist, verschlossen bleibt, wird aber flüssig, wenn die Flasche geöffnet wird, und durch Verschliessung der Flasche erstarrt sie wieder; diese Erscheinung kann be-

liebig oft hervorgebracht werden. Behandelt man das Nelkenöl mit flüssigem kaustischem Ammoniak, so bildet sich eine körnige, dunkele Verbindung, die sich in der Flüssigkeit absetzt, ohne sich darin aufzulösen, und welche an der Luft Ammoniak ausgibt. Das Nelkenöl verbindet sich ferner mit den Hydraten der Baryterde und Strontianerde, wenn man es mit diesen in Wasser gelösten Basen erhitzt. Ein Theil der Verbindung löst sich in der Flüssigkeit, welche noch heiss filtrirt beim Erkalten kleine krystallinische Nadeln ausscheidet. Auch verbindet sich das Nelkenöl mit Kalkerdehydrat, aber diese Verbindung krystallisirt nicht, sondern sie sammelt sich während dem Erkalten in Gestalt einer Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit, und muss von Zeit zu Zeit abgenommen werden. Diese Häutchen sind grünlichgelb. Beim Kochen verbindet sich auch Talkerdehydrat mit dem Nelkenöl, und diese Verbindung ist ganz unlöslich. Durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd entsteht eine Verbindung, welche Pflasterconsistenz besitzt. Die Verbindungen des Nelkenöls mit den Erden und Metalloxyden können auch durch Zersetzung seiner Verbindungen mit Alkalien mittelst Erd- oder Metalloxyd-Salzen erhalten werden. Durch seine Verbindungen mit Alkalien werden Eisenoxydulsalze lillafarben gefällt; die Eisenoxydsalze roth, nach und nach in Violett und zuletzt in Blau übergehend; die Kupfersalze werden braun, und basisch-essigsaures Bleioxyd gelb gefällt. Alle diese Verbindungen werden durch Säuren zersetzt, und das Nelkenöl dabei mit seinem früheren Geruch und Geschmack, aber mit dunkelrother Farbe ausgeschieden. Wird es dann mit Wasser destillirt, so geht es farbenlos über und besitzt alle seine gewöhnlichen Eigenschaften. Bonastre hat die Sättigungs-Capacität des Nelkenöls zu bestimmen gesucht, aber keine übereinstimmende Resultate erhalten, weil er nicht das Wasser, welches mit in die Verbindung eingeht, berücksichtigte. Die Natronverbindung enthielt 0,1857, die Kaliverbindung 0,1169, und die Barytverbindung 0,393 Theile der Basen. Die Destillation mit Alkalien gibt ein Mittel an die Hand, die Gegenwart eines fremden Oels, z. B. Terpenthinöl, Sassafrasöl u. s. w. in dem Nelkenöl zu entdecken, indem dieses mit der Base verbunden bleibt, während die fremden Oele mit dem Wasser überdestilliren.

Das Nelkenöl ist von Ettling analysirt worden. Das Gemisch aus dem elektronegativen Oele mit dem indifferenten fand er bestehend aus 74,63 Kohlenstoff, 8,15 Wasserstoff und 17,22 Sauerstoff.

Das indifferente Oel, welches durch Verbindung des elektronegativen mit Basen abgeschieden wird, ist farblos, bricht das Licht stark, kocht zwischen + 142° und + 143°, und verbindet sich mit Salzsäure, aber zu einer flüssigen Verbindung. Ettling fand es zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	88,38
Wasserstoff	11,77

was nach Abzug eines kleinen Ueberschusses in dem Resultate der Analyse ganz die Zusammensetzung des Terpenthinöls und des Citronenöls ist.

Das elektronegative Oel, welches erhalten wird, wenn seine salzartige Verbindung in Wasser aufgelöst, durch Destillation von dem indifferenten Oel befreit, dann mit Schwefelsäure vermischt und dann abdestillirt wird, ist klar, *farbenlos*, 1,079 spec. Gewichts, röthet Lackmuspapier, kocht *bei* + 243°, und ist nach Ettling zusammengesetzt aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	72,63	—	24	—	72,75
Wasserstoff	7,44	—	30	—	7,42
Sauerstoff	19,93	—	5	—	19,83

Das danach berechnete Atomgewicht ist = 2521,62. *Als* Ettling dieses aber durch die Analyse einer seiner *Verbindungen* mit einem unorganischen Oxyde controliren wollte, fand er so grosse Schwierigkeiten, dass er kein Resultat für sicher hielt. Eine unlösliche Verbindung mit Bleioxyd fand er aus 62,69 Bleioxyd und 37,39 Nelkenöl bestehend. Aber diese Verbindung wird durch Waschen verändert, und müsste ausserdem aus 2 Atomen Bleioxyd und 1 Atom Oel bestehen, wobei das Atomgewicht zu = 2498,334 ausfiele. 100 Theile Nelkenöl nehmen 4,877 Theile Ammoniak auf, und verlieren davon an der Luft 1,0 Theil, aber auch dieses ist zur sicheren Berechnung des Atomgewichts kein anwendbares Resultat.

Endlich so hat auch Dumas das Nelkenöl analysirt, aber wie es scheint, nur den abgeschiedenen elektronegativen Theil desselben. Dumas befreiete sein Oel vor der Analyse von

von Wasser dadurch, dass er es bei + 60 bis 80° mit geschmolzenem Chlorcalcium zusammen stehen liess, worauf er das Oel von dem feuchten Salze abgoss. Die Sättigungs-Capacität bestimmte er dadurch, dass er Ammoniakgas von einer gewogenen Menge Oel absorbiren liess, bis dieses damit völlig gesättigt war. Hierbei nahmen 100 Theile Oel 9,85 Theile Ammoniak auf, also doppelt so viel wie bei Ettling's Versuchen. Die erhaltene Verbindung bildete glänzende Krystalle. Das hiernach berechnete Atomgewicht ist = 2200. Als Dumas hierauf das Oel mit Kupferoxyd verbrannte, fand er, dass dies schwierig geschah, wenn man nicht ein ungewöhnlich langes Stück des Rohrs mit Kupferoxyd gefüllt hat, welches die Dämpfe durchstreichen müssen. Er fand dafür folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	70,04	—	20	—	70,02
Wasserstoff	7,88	—	26	—	7,42
Sauerstoff	22,08	—	5	—	22,56

Dieses gibt das Atomgewicht zu 2192,9. Da es nicht gewöhnlich ist, dass Ammoniak mit elektronegativen Körpern krystallisirende Verbindungen bildet, welche nicht chemisch gebundenes Wasser enthalten, so könnte man wohl vermuthen, dass das elektronegative Nelkenöl eine wasserhaltige Säure sei und das krystallisirte Salz also ein Ammoniumsalz. Die Zusammensetzung des Nelkenöls würde hiernach sein $= C^{20} H^{24} O^{4} + \dot{H}$. Künftige ausgedehntere Untersuchungen müssen ausweisen, in wie weit sich dieses so verhält oder nicht.

Caryophyllin. Aus dem Nelkenöl setzt sich bei langer Aufbewahrung eine krystallinische Substanz ab, von der es unentschieden ist, ob sie ein darin enthaltenes Stearopten ist, oder ob sie sich erst später durch Einwirkung von Luft und Wasser darin bildet. Diese Substanz ist *Caryophyllin* genannt worden, ein Name, welcher auch einem krystallinischen Körper gegeben worden ist, der durch Spiritus aus den Nelken gezogen wird, und womit es nicht verwechselt werden darf, weil wir nicht wissen, ob sie gleich oder verschieden sind. Das Caryophyllin ist sehr schwer schmelzbar und schwierig zum Schmelzen zu bringen, ohne dass es nicht anfängt, sich zu zersetzen. Diese Substanz ist zuerst von

Henry und Plisson analysirt worden, welche sie aus 81,9 Kohlenstoff, 12,85 Wasserstoff und 5,43 Sauerstoff zusammengesetzt fanden, und hierauf von Dumas, der sie zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	79,5—79,10	—	20	—	79,27
Wasserstoff	10,5—10,46	—	32	—	10,36
Sauerstoff	10,0—10,44	—	2	—	10,37

Das Caryophyllin hat, wie ich weiter unten anführen werde, die procentische Zusammensetzung des Camphers, vermuthlich aber ein anderes Atomgewicht. Dumas bemerkt, dass dieser Körper 6 Atome Wasserstoff mehr und 3 Atome Sauerstoff weniger enthalte, als das elektronegative Nelkenöl.

Eugenin. Aus dem Wasser, welches über Nelken abdestillirt worden ist, setzt sich allmälig eine in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirte Substanz ab. Diese, so wie das vorhergehende Caryophyllin, ist zuerst von Bonastre entdeckt worden, welcher sie *Eugenin* (von *Eugenia caryophyllata*) genannt hat. Seine Eigenschaften sind folgende: Es krystallisirt in dünnen, weissen, durchscheinenden, mehrere Linien breiten Blättchen, färbt sich mit der Zeit gelblich, besitzt einen schwachen Geruch des Oels, aber fast keinen Geschmack, löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Durch Salpetersäure wird es blutroth gefärbt, eine Eigenschaft, die es mit dem Nelkenöl gemein hat, durch welche es sich aber von dem Caryophyllin unterscheidet. Es ist von Dumas mit folgendem Resultat analysirt worden:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	72,25	—	20	—	73,55
Wasserstoff	7,64	—	24	—	7,21
Sauerstoff	20,11	—	4	—	19,24

Dieser Körper würde also mit der obigen, in dem elektronegativen Nelkeönl vermuthungsweise angenommenen, wasserfreien Säure, womit er isomerisch ist, gleiche Zusammensetzung haben. Inzwischen ist der Unterschied zwischen dem gefundenen und dem berechneten Resultat grösser, als dass dadurch die vorstehende Atomberechnung gerechtfertigt werden könnte.

Pomeranzenblüthöl, (*Ol. Neroli*), aus den frischen Pomeranzenblüthen (*Citrus Aurantium*). Frisch bereitet, ist es gelb; zwei Stunden lang den Sonnenstrahlen, oder längere Zeit dem gewöhnlichen Tageslicht ausgesetzt, wird es gelbroth. Es ist sehr flüssig, leichter als Wasser, und besitzt einen sehr angenehmen Geruch. Seine Auflösung in Wasser, das Pomeranzenblüthwasser, wird theils durch Auflösung des Oels in Wasser, theils durch Destillation der frischen oder eingesalzenen Blüthen mit Wasser erhalten. Das auf erstere Art dargestellte hat einen stärkeren Geruch, das nach der zweiten Methode erhaltene einen angenehmeren Geschmack. Dieses durch Destillation bereitete Wasser besitzt die Eigenschaft, bei Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, rosenroth zu werden. Nach Soubeiran's Versuchen hat dies darin seinen Grund, dass die Pomeranzenblüthen zwei Oele enthalten, von denen das eine in Wasser bedeutend löslicher ist und also grösstentheils von diesem aufgenommen wird, so dass nur wenig davon mit dem anderen Oel verbunden bleibt. Aus dem Wasser lässt sich jenes Oel durch Schütteln mit Aether ausziehen, der es zurücklässt, wenn man ihn bei höchstens 30° davon abdestilliren lässt. Dieses Oel hat einen angenehmeren Geruch als das andere und ist eigentlich dasjenige, wornach die Blüthen riechen. Von dem anderen unterscheidet es sich ausserdem noch dadurch, dass es von den Säuren rosenroth wird, auf welcher Eigenschaft die Röthung des Pomeranzenblüthwassers durch Säuren beruht. Auf den Umstand, dass das durch Auflösung von Neroliöl bereitete Pomeranzenblüthwasser durch Schwefelsäure nicht geröthet wird, hat Le Roy eine Unterscheidungsweise des echten, wirklich durch Destillation bereiteten Wassers gegründet. Die Intensität der Röthung zeigt dabei approximativ den Oelgehalt im Wasser an.

Nach Boullay und Plisson soll 90procentiger Alkohol, wenn man ihn in kleinen Mengen mit Neroliöl vermischt und er die letzten Antheile Oels aufgelöst hat, daraus ein eigenthümliches Stearopten abscheiden, wovon später noch mehr herauskrystallisirt. Es ist ungefähr zu 1 Procent im Oel enthalten. Es ist farblos, geruchlos, von 0,913 spec. Gewicht, schmilzt bei + 50°, und wird beim Erstarren nicht krystallinisch. Ohne Luftzutritt erhitzt, sublimirt es sich unverän-

dert; bei Luftzutritt zersetzt es sich dabei theilweise und wird braun. In Wasser ist es unlöslich, und im Alkohol löst es sich nur, wenn er wasserfrei und siedend ist. In Aether ist es leicht löslich, die Auflösung wird durch Alkohol gefällt; auch ist es daraus krystallisirt zu erhalten. Auch in Terpenthinöl ist es löslich. Säuren sind ohne Wirkung darauf. Nach der Analyse von **Henry** und **Plisson** besteht dieses Stearopten aus 83,76 Kohlenstoff, 15,09 Wasserstoff und 1,15 Sauerstoff. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieser geringe Sauerstoffgehalt gar nicht zur Zusammensetzung dieses Körpers gehöre, und derselbe von gleicher Natur wie das Stearopten aus dem Rosenöl sei.

Pfefferöl, wird aus dem gewöhnlichen Pfeffer, *Piper nigrum*, erhalten. Frisch ist es farblos, später aber wird es gelb. Es schwimmt auf Wasser, hat den Geruch, aber nicht den brennenden Geschmack des Pfeffers.

Bei der Destillation der Cubeben, der Frucht von *Piper Cubeba*, erhält man ein dem vorhergehenden ähnliches, flüchtiges Oel, welches gewöhnlich bald nach der Bereitung ein in rhomboëdrischen Krystallen angeschossenes Stearopten absetzen. Es riecht schwach nach Cubeben, schmeckt schwach campherartig, hintennach kühlend, hat bei + 12° 0,926 spec. Gewicht, schmilzt bei + 68° zu einem klaren Liquidum und erstarrt krystallinisch. Es sublimirt sich in *glänzenden* Schuppen, so lange es noch nicht in völliges Sieden gekommen ist, was zwischen + 150 und 155° eintrifft, und wobei es sich theilweise zersetzt. Bei der Destillation mit Wasser geht nur sehr wenig davon über. Es ist entzündbar, brennt aber nicht von selbst fort. In Wasser unlöslich; löslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Es absorbirt Chlorgas, mit einer gewissen Menge wird es flüssig, mit mehr verdickt es sich wieder und wird gelbbraun. Es lässt sich mit Jod, Schwefel und Phosphor zusammenschmelzen. Von Schwefelsäure wird es zersetzt, von Salpetersäure unter heftiger Gasentwickelung in ein gelbbraunes, bitteres Harz verwandelt. Von kaustischer Kalilauge wird es im Kochen etwas aufgelöst, und schiesst daraus beim Erkalten wieder an. **Blanchet** und **Sell** fanden es zusammengesetzt aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	81,78	—	16	—	81,67
Wasserstoff	11,54	—	28	—	11,65
Sauerstoff	6,68	—	1	—	6,67

Oleum Pimentae, aus den Fruchtkapseln von *Myrtus Pimenta*, welche 8 Procent geben. Es ist gelblich, fast farblos, riecht ähnlich dem Nelkenöl, schmeckt scharf und brennend, und ist schwerer als Wasser. Von Salpetersäure wird es roth gefärbt, was in rostfarben übergeht, so bald die mit Aufbrausen begleitete Reaction aufhört. Nach Bonastre verbindet es sich mit Salzbasen, ganz so wie das Nelkenöl; diese Verbindungen sind noch nicht untersucht.

Pfeffermünzöl, (*Ol. Menthae piperitae*), aus dem Kraut dieser Pflanze. Es ist blassgelb; es scheint um so dunkler erhalten zu werden, je länger das Kraut aufbewahrt worden ist. Es hat einen brennenden, campherartigen und weit schärferen Geschmack als das Krausemünzöl. Rectificirt hat es, nach Martius, 0,9024 spec. Gewicht, frisch bereitet aber 0,9098. Nach Chardin ist es 0,9068 bis 0,914; man hat es selbst bis zu 0,92 angegeben. Diese Verschiedenheiten können darin begründet sein, dass das Kraut, je nach dem Boden, dem Jahr, dem Alter, variirende Gemenge von Stearopten und Elaeopten enthält. Nach der Analyse von Blanchet und Sell besteht dieses Oel aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	79,63	—	12	—	80,32
Wasserstoff	11,25	—	20	—	10,91
Sauerstoff	9,12	—	1	—	8,76

Diese Atomberechnung der Analyse eines Gemenges ist indessen ohne Werth und führt zu keinem annehmbaren Resultat. — Bei —22° setzt das Pfeffermünzöl haarförmige Krystalle ab, und nach langer Aufbewahrung erzeugt sich darin Stearopten, welches Proust für identisch mit Campher hält. Nach Giese setzt sich dasselbe nur aus dem Oel ab, welches von dem in der Blüthe gesammelten und getrockneten Kraut gewonnen ist, und nicht aus dem, von der frischen, nicht getrockneten Pflanze, destillirten. Dublanc erhielt aus Pfeffermünzöl, welches er einer Kälte von —8° aussetzte, ungefähr 6 Procent eines krystallisirten Stearoptens. Es bildet dreiseitige Prismen, hat einen scharfen, etwas ranzigen

Geschmack, schmilzt bei +27° und siedet bei 208°. Kommt es dabei mit Luft in Berührung, so wird es, nach **Blanchet** und **Sell**, gelb, und erstarrt dann erst bei +24°. Es ist in Aether und Alkohol löslich, und wird durch Zumischung von Wasser zu der letzteren Auflösung in Gestalt eines weissen Pulvers gefällt. Von Salpetersäure wird es roth gefärbt, von Kalilauge aufgelöst. Es ist sowohl von **Dumas** als von **Blanchet** und **Sell**, und zwar mit gleichem Resultate, analysirt worden. Es besteht aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	77,27	—	10	—	77,28
Wasserstoff	12,96	—	20	—	12,59
Sauerstoff	9,77	—	1	—	10,12

Das Pfeffermünzöl und besonders seine gesättigte Auflösung in Wasser (*Aqua menth. piperit.*) werden viel in der Heilkunde gebraucht. Das Pfeffermünzwasser zeichnet sich durch das angenehme Gefühl von Kälte aus, welches *dasselbe* im Munde erregt.

Petersilienöl, aus der Petersilie, *Apium Petroselinum*. Es ist ein hellgelbes, im höchsten Grad nach Petersilie riechendes Oel. Es besteht aus zwei, durch Schütteln mit Wasser trennbaren Oelen. Sein Elaeopten schwimmt oben auf und ist dünnflüssig, sein Stearopten sinkt zu Boden, ist butterartig und in der Kälte krystallisirbar. Die gesättigte Auflösung des Petersilienöls (*Aqua petroselini*) wird in der Medicin gebraucht. Nach längerem Aufbewahren schiesst nicht selten ein fester Körper in Krystallen an, den man Petersiliencampher genannt hat. Dieser schmilzt erst bei +30°. In einem lange aufbewahrt und schlecht verschlossen gewesenen Petersilienöl fand **Bolle** eine krystallinische Substanz, die weder für sich, noch mit Wasserdämpfen flüchtig war. Sie war in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol. Von Säuren wurde sie aufgelöst, aber nicht von Alkalien. Sie war schwerer als Wasser, sie schmolz bei ungefähr +30°, und erstarrte krystallinisch. Durch eine Art von Aussaigerung liess sich eine weniger schmelzbare Substanz daraus abscheiden, und alsdann war sie bei +21° schmelzbar. Bei +300° fing sie an sich zu zersetzen, ohne sich zu sublimiren, und dann erstarrte sie erst bei +18°. Nach **Blanchet** und **Sell** besteht diese Substanz aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	65,13	— 6 —	65,30
Wasserstoff	6,41	— 7 —	6,21
Sauerstoff	28,46	— 2 —	28,48

Reinfarrnöl, (*Ol. Tanaceti*), aus Kraut und Blumen von *Tanacetum vulgare*. Je nach dem Boden, ist es gelb oder grün; letzteres kommt von trocknem, fettem Boden. Es hat den unangenehmen, durchdringenden Geruch des Reinfarrns, und einen scharfen und bitteren Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 0,946. Wird in der Medicin gebraucht.

Rosenöl, durch Destillation der Blumenblätter von *Rosa centifolia* und *sempervirens*. Aus inländischen Rosen wird es in so geringer Menge gewonnen, dass es nicht der Mühe lohnt. Wenn man mehrere Male dasselbe Wasser über neue Mengen von Rosen destillirt, die man gewöhnlich einsalzt, um sie in grosser Menge auf einmal zu haben, so bekommt man zuletzt etwas Oel, und beim Abkühlen des Wassers bis 0^0 setzt sich daraus noch mehr von butterähnlicher Beschaffenheit ab. Aber das so gewonnene Oel hat wegen der wiederholten Destillationen, wobei es jedesmal durch Einfluss der Luft etwas verändert wird, einen weniger angenehmen Geruch, als die Rosen. In Ostindien soll das Rosenöl auf die Art bereitet werden, dass die Samen von einer Digitalisart, Gengeli genannt, welche viel fettes Oel enthalten, in steinernen Krügen mit Rosenblättern aufgeschichtet und so einige Tage lang an einem kühlen Ort stehen gelassen werden, wobei das Oel im Samen das Rosenöl absorbirt. Wird dasselbe Verfahren mit demselben Samen mit neuen Quantitäten von Rosenblättern wiederholt, so schwellen die Samen, sowohl durch den wässerigen Saft, als auch durch das flüchtige Oel der Rosen, zuletzt bedeutend auf, und dann werden sie ausgepresst. Die ausgepresste trübe Flüssigkeit muss zum Klarwerden lange Zeit in gut verschlossenen Gefässen stehen gelassen werden. Die obere Oelschicht wird dann mittelst eines baumwollenen Dochts abgelassen, und ist nun ein mit Rosenöl gesättigtes fettes Oel, woraus sich das Rosenöl durch Destillation mit Wasser abscheiden lässt.

Das Rosenöl ist farblos, hat einen starken Rosengeruch, der indessen nur angenehm ist, so lange er schwach ist, sonst unangenehm ist, Kopfweh und Hitze verursacht; sein

Geschmack ist mild und süsslich; es ist leichter als **Wasser**, und sein spec. Gewicht ist bei +32°,5 = 0,832, verglichen mit dem des Wassers bei +15°. Bei niedrigeren Wärmegraden gesteht es und wird butterartig, und schmilzt erst bei +29 bis 30°. Seine Tension bei +14°,5 entspricht einer 2 Millimeter hohen Quecksilbersäule. Es ist in Alkohol schwer auflöslich; 1000 Th. Alkohol von 0,806 spec. Gew. nehmen bei +14° nur 7½ Th., und bei +22° nicht mehr als 33 Th. Rosenöl auf. Dieses Oel besteht, wie schon erwähnt wurde, aus zweien. Es ist nur das Elaeopten, welches der flüchtigere und riechende Theil ist; man hat es aber noch nicht näher untersucht.

Die Zusammensetzung des Rosenöls ist sehr ungleich befunden worden, wie nicht anders zu erwarten war, da es sehr verschiedene Mengen von Stearopten enthalten kann, dessen Zusammensetzung von der des Elaeoptens wesentlich verschieden ist. Es ist von De Saussure, *Göbel*, Blanchet und Sell analysirt worden; ihre Resultate sind:

	De S.		G.		Bl. u. S.
Kohlenstoff	32,05	—	69,66	—	75,11
Wasserstoff	13,12	—	16,06	—	12,13
Sauerstoff	3,95	—	14,28	—	12,76

Das von den letztgenannten analysirte Oel enthielt angeblich ungefähr sein halbes Gewicht Stearopten.

Das *Stearopten* des *Rosenöls* kann durch Abkühlung des Oels, oder am besten auf die Art erhalten werden, dass man das Oel in seinem 3fachen Gewicht Alkohols von 0,85 auflöst, welcher das Stearopten ungelöst lässt, das man nachher durch Auflösung in Aether und Fällung mit Weingeist gänzlich von Elaeopten befreit. Es bildet krystallinische Blätter, schmilzt bei +35°, und erstarrt bei 34°, bleibt aber noch bei +25° butterartig, und bildet zuletzt breite, durchsichtige, farblose Krystallblätter. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es Wachsconsistenz; seine Tension beträgt kaum ½ Millimeter Quecksilberhöhe bei +14°,5. Es siedet zwischen +280 und 300°. In Alkohol ist es sehr schwer löslich, indem 1000 Theile von 0,806 und bei +14° nicht mehr als 2 Theile aufnehmen; in wasserfreiem ist es etwas löslicher. Dagegen ist es in Aether und flüchtigen Oelen sehr leicht löslich. In Schwefelsäure löst es sich mit brauner

Farbe auf. Salpetersäure und Salzsäure wirken wenig darauf. Von concentrirter Essigsäure und auch etwas von Kalilauge wird es aufgelöst und aus letzterer durch Säuren gefällt. In Ammoniak löst es sich nicht. Es ist sowohl von De Saussure als von Blanchet und Sell analysirt, und mit dem ölbildenden Gas gleich zusammengesetzt befunden worden, nämlich:

Kohlenstoff	85,96	—	1
Wasserstoff	14,04	—	2

Inzwischen enthält sein Atom wahrscheinlich eine weit grössere Anzahl von einfachen Atomen, und es dürfte also eine polymerische Modification dieser Zusammensetzungsformel sein.

Das Rosenöl wird zum Parfümiren gebraucht. In den Apotheken wird eine Auflösung desselben in Wasser, unter dem Namen Rosenwasser, durch Destillation von 1 Th. frischen oder eingesalzenen Blättern von *Rosa centifolia* mit 4 Th. Wassers, wovon 2 Th. abdestillirt werden, bereitet. Das gesättigte Rosenwasser setzt bei langem Aufbewahren Stearopten in sechsseitigen, blättrigen Krystallen ab.

Rosenholzöl, aus dem Holze von *Convolvulus scoparius*. Es ist dünnflüssig, gelb, mit der Zeit roth werdend, riecht nach Rosen, und schmeckt bitter und gewürzhaft. Es wird zur Verfälschung des Rosenöls gebraucht, welches aber dadurch seine butterartige Consistenz verliert, woran sich die Verfälschung leicht zu erkennen gibt.

Rosmarinöl, (*Ol. Anthos*), wird aus Rosmarin, *Rosmarinus officinalis*, gewonnen. Es ist wasserklar, hat viel Aehnlichkeit mit Terpenthinöl und riecht wie Rosmarin. Das im Handel vorkommende hat 0,911 spec. Gewicht, aber mit Wasser umdestillirt, wird es 0,8886, und hat bei + 16° eine Tension von 9½ Millimeter Barometerhöhe. Es kocht bei + 165°. Es lässt sich mit Alkohol von 0,83 in allen Verhältnissen vermischen, bedarf aber bei + 18° 40 Theile Spiritus von 0,887 spec. Gewicht zur Auflösung. In unvollkommen verschlossenen Gefässen setzt es Stearopten ab, das man mit Campher für identisch hält, und das, nach Proust, bis 1/10 vom Gewicht des Oels betragen kann. Nach Bucholz gibt es, mit ½ bis 1 Th. Kalihydrat digerirt und destillirt, Campher. Nach De Saussure besteht das Ros-

marinöl aus 82,21 Kohlenstoff, 9,42 Wasserstoff, 7,73 Sauerstoff (und 0,64 Stickstoff, was wohl ein Beobachtungsfehler ist). — Es wird in der Medicin gebraucht und bisweilen mit Terpenthinöl verfälscht, was sich durch Beimischung von einem gleichen Volum wasserfreien Alkohols, der das Rosmarinöl auflöst und das Terpenthinöl ausscheidet, entdecken lässt.

Safranöl wird aus dem Stigma von *Crocus sativus* dem gewöhnlichen Safran, erhalten. Es ist gelb, leichtflüssig, sinkt in Wasser unter, riecht durchdringend nach Safran, schmeckt scharf und bitter. Mit der Zeit verwandelt es sich in eine weisse, krystallinische, auf Wasser schwimmende Masse. Eine gewisse Menge davon erhält man schon bei der anfänglichen Bereitung des Oels. Es äussert narcotische Wirkungen.

Sassafrasöl, (Ol. Sassafras), aus dem Wurzelholz von *Laurus Sassafras*. Es ist farblos, wird aber mit der Zeit gelb oder roth. Es hat einen eigenen, süsslichen, nicht unangenehmen Geruch und einen brennenden Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,094. Nach Bonastre scheidet sich dieses Oel durch Schütteln mit Wasser in zwei Oele, von denen das eine leichter als Wasser ist. Oefters ist dieses letztere nichts Anderes als Terpenthinöl, welches als Verfälschung zugesetzt ist. Von Salpetersäure wird das Sassafrasöl scharlachroth. Mit rauchender Salpetersäure entflammt es sich leichter, als die meisten anderen flüchtigen Oele. Mit Alkalien verbindet es sich nicht.

Dieses Oel setzt beim Aufbewahren ein Stearopten in durchsichtigen, farblosen, geschobenen vierseitigen oder unregelmässig sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung ab. Es riecht und schmeckt wie das flüssige Oel. Sein spec. Gewicht ist bei $+6^0 = 1,245$, aber in geschmolzenem Zustand bei $+12^0,5 = 1,110$. Es schmilzt bei der Wärme der Hand und erstarrt bei $+7^\circ,5$ zu einer krystallinischen Masse. Bei stärkerer Wärme verflüchtigt es sich ohne Rückstand. In Wasser ist es unbedeutend auflöslich, aber leicht auflöslich in wasserfreiem Alkohol, aus dem es nicht durch Wasser niedergeschlagen wird. Von Schwefelsäure wird es zersetzt. In concentrirter Salpetersäure löst es sich zu einer rothen, ölartigen Flüssigkeit auf, aus der

bald ein zähes, braunes Harz niederfällt. Von Chlorwasserstoffsäure, Essigsäure oder Kalilauge wird es selbst in der Wärme nicht aufgelöst. — Das Sassafrasöl wird in der Medicin gebraucht.

Sadebaumöl, (*Ol. Sabinae*), aus den Beeren des Sadebaums, *Juniperus Sabina*. Es ist wasserklar, und hat den Geruch und Geschmack des Sadebaums. Diese Pflanze gibt mehr Oel, als irgend eine andere. Man hält dieses Oel für eines der diuretischsten, und wendet es in dieser Hinsicht in der Medicin an.

Thymianöl, (*Ol. Thymi*), aus dem Thymian, *Thymus vulgaris*. Es ist röthlichgelb, von angenehmem Geruch, und setzt nach langem Aufbewahren ein krystallisirtes Stearopten ab. Es wird nur zum Parfümiren gebraucht.

Tonka-Stearopten, aus den sogenannten Tonkabohnen, *Dipterix odorata*, Willd. Dieses wohlriechende, feste, flüchtige Oel, ist von Boullay und Boutron-Charlard untersucht und *Coumarin* *) genannt worden. Sie zogen es auf folgende Weise aus: Gröblich gepulverte Tonkabohnen wurden mit Aether macerirt, welcher ein fettes Oel und das Stearopten auszog, die nach dem Verdampfen des Aethers zurückblieben. Mit Alkohol von 0,84 behandelt, wurde das Stearopten mit Zurücklassung des fetten Oels aufgelöst. Nach dem freiwilligen Verdampfen des Alkohols blieben, durch fettes Oel noch etwas verunreinigte, Krystalle zurück, die durch Auflösen in einer geringen Menge Alkohols und Abdampfen desselben farblos erhalten wurden.

Das Tonka-Stearopten ist weiss, krystallisirt in glänzenden vierseitigen Nadeln oder kurzen vierseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung; es riecht aromatisch und angenehm, und hat einen reizenden und wärmenden Geschmack. Es ist ziemlich hart, im Bruche glatt und schwerer als Wasser. Bei $+50^0$ schmilzt es zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit und gesteht beim Erkalten krystallinisch. In Destillationsgefässen sublimirt es sich unverändert in Krystallen. In kaltem Wasser ist es wenig auflöslich, nach Buchner braucht es 400 Th. Wassers von $+15^0$, und 45

---

*) Vom barbarisch-lateinischen Namen Coumarouna, in welchen Aublet Willdenow's Dipterix umgeändert hat.

Th. von 100°. In Alkohol und Aether leicht auflöslich. Diese Auflösungen zeigen keine saure oder alkalische Reactionen. Es ist in fetten und flüchtigen Oelen auflöslich.

Durch dieses flüchtige Oel wird oft der Schnupftaback wohlriechend gemacht, indem man die zerbrochenen Bohnen in den Taback legt, welcher das Stearopten auszieht und dessen Geruch bekommt.

b) Scharfe und blasenziehende Oele.

Die bis jetzt bekannte Anzahl dieser Oele ist sehr geringe. Sie zeichnen sich durch ihre Eigenschaft aus, die Haut zu entzünden und darauf Blasen zu ziehen, und unter ihren Bestandtheilen enthalten sie Schwefel. Nur folgende sind von einiger Merkwürdigkeit.

Meerrettigöl, aus dem Meerrettig, *Cochlearia armoracia*. Es ist hellgelb, von der Consistenz des *Zimmetöls*, sinkt in Wasser unter, riecht unerträglich nach Meerrettig und macht die Augen thränen, ist sehr flüchtig, so dass ein einziger Tropfen ein ganzes Zimmer mit Meerrettiggeruch erfüllt, schmeckt anfangs süsslich, entzündet aber dann Lippen und Zunge. Es ist in geringem Grade in Wasser auflöslich, welches seinen beissenden Geruch und die Eigenschaft, die Haut zu entzünden, annimmt. Die Auflösung reagirt weder alkalisch noch sauer, fällt aber essigsaures Bleioxyd mit brauner, und salpetersaures Silberoxyd mit schwarzer Farbe; der Niederschlag enthält das Metall mit Schwefel verbunden. Von Alkohol wird das Oel leicht aufgelöst. Bei langem Aufbewahren verwandelt es sich nach und nach gänzlich in nadelförmige, silberglänzende Krystalle, welche nach Meerrettig riechen und den Schlund entzünden. Gelinde erwärmt, schmelzen sie und riechen anfangs nach Meerrettig, dann nach Pfeffermünze und zuletzt nach Campher. Sie verflüchtigen sich ohne Rückstand, und sind in Alkohol schwer auflöslich. Das Meerrettigöl ist der wirksame Bestandtheil im Meerrettig, und beim Genusse von frischem Meerrettig die Ursache des Reizes in der Nase und des Thränens der Augen, so wie der blasenziehenden Eigenschaft des auf die Haut applicirten geriebenen Meerrettigs.

Flüchtiges Senföl. Dieses Oel ist, wie ich bei Beschreibung der chemischen Constitution des Senfsamens zeigen werde, nicht fertig gebildet in demselben enthalten, sondern es entsteht erst durch die Operation seiner Darstellung, besonders durch den Einfluss des Wassers. Denn wird der Senf zuerst mit Alkohol oder Aether behandelt, so kann weder aus der spirituösen Flüssigkeit, noch durch Destillation des in Alkohol unlöslichen Rückstandes mit Wasser Senföl erhalten werden. Man erhält das Oel durch Destillation von 1 Th. gequetschten Senfsamens mit 5 Th. Wassers. Das mit dem Wasser übergehende Oel ist trübe und gelblich, wird aber durch Rectification mit Wasser klar und farblos; 15 Pfund Senf geben etwas mehr, als 10 Drachmen Oel. Die Menge desselben beruht jedoch auf der verschiedenen Güte des Senfs, so wie auch darauf, dass nicht zu viel Wasser zugleich mit überdestillirt wird, weil dieses 2 Procent von seinem Gewicht an Oel in Auflösung zurückhält. Das rohe gelbliche Oel kann bis zu 1,0387 spec. Gewicht haben. Das entweder mit Wasser, oder für sich rectificirte farblose Oel besitzt einen ausserordentlich starken und stechenden Geruch, und sein spec. Gewicht ist nach Dumas und Pelouze bei $+20^0 = 1,015$. Es kocht bei $+143^0$, und sein Gas hat nach denselben Chemikern 3,40 spec. Gewicht. In Alkohol und Aether ist es sehr löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt. In der Wärme löst es viel Schwefel auf, der beim Erkalten herauskrystallisirt. Auch löst es Phosphor auf, und aus der in der Wärme gesättigten Auflösung scheidet sich der Phosphor in Tropfen ab, so lange sie nicht unter $+43^0$, den Schmelzpunkt des Phosphors, abgekühlt ist, darunter schiesst der Phosphor aber in Krystallen an. Es absorbirt Chlorgas, und dabei bildet sich Salzsäuregas, das Product der Vereinigung ist aber nicht näher untersucht worden. Salpetersäure und Königswasser zersetzen es mit Heftigkeit und lassen eine Flüssigkeit zurück, die sehr viel Schwefelsäure enthält. Durch Kalium wird es beim Erwärmen zersetzt, und zwar unter Explosion, begleitet von einem schwarzen Rauch und unter Bildung von Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Die Alkalien zersetzen es in der Wärme langsam, es entwickelt sich Ammoniak, und die Flüssigkeit enthält dann ein

Gemisch von Schwefelcyankalium und Schwefelkalium. Ammoniak vereinigt sich damit zu einem krystallisirten Körper welcher weiter unten besonders beschrieben ist. Eine Lösung des Senföls in Wasser färbt die Eisenoxydsalze nicht roth, fällt aber die Silbersalze mit schwarzbrauner Farbe. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird dadurch zuerst weiss gefällt, der Niederschlag wird aber nachher grau. Quecksilberchlorid wird dadurch weiss gefällt, und Goldchlorid gibt darin nach einer Weile einen gelbbraunen Niederschlag.

Nach der Analyse von Dumas und Pelouze besteht das Senföl aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	49,98	—	32	—	49,84
Wasserstoff	5,02	—	40	—	5,09
Stickstoff	14,45	—	8	—	14,41
Schwefel	20,25	—	5	—	20,48
Sauerstoff	10,30	—	5	—	10,18

Hiernach würde sein Atomgewicht = 4912,4 sein. Wird es indessen nach dem Verhältniss, in welchem das Oel Ammoniakgas absorbirt und damit eine krystallisirte Verbindung eingeht, berechnet, so würde es ¼ von dem angegebenen sein, und Brüche von einfachen Atomen in die Formel kommen, ein Umstand, der wohl schwerlich als richtig betrachtet werden kann. Versucht man aus dem spec. Gewicht des Gases ein Atomgewicht abzuleiten, so erhält man ziemlich nahe 1/16 von dem, was es sein müsste, wenn alle darin eingehende einfache Atome sich zu einem einzigen zusammengezogen hätten, weil im letzten Falle das spec. Gewicht = 54,04 wäre, wovon 1/16 = 3,37 ist. Der Versuch hat 3,40 gegeben. Die gasförmigen Elemente haben sich also im Vereinigungs-Augenblick zu etwas weniger als 1/16 verdichtet. Aus allen diesen Umständen könnte wohl gefolgert werden, dass dieses Oel eine Verbindung von wenigstens 2 zusammengesetzten Körpern sei, und nicht als aus seinen einfachen Atomen unmittelbar zusammengesetzt betrachtet werden müsse. Dumas und Pelouze betrachten es als das Oxyd eines ternären Radicals = $C^{32}H^{20}N^{2}$, in welchem Oxyd die Hälfte der Sauerstoffmenge durch eine entsprechende Anzahl von Schwefelatomen substituirt wäre.

Senföl mit Ammoniak. Lässt man Ammoniakgas bis zur völligen Sättigung von Senföl absorbiren, so entsteht eine krystallisirte Verbindung, in welcher, nach Dumas und Pelouze, beide Bestandtheile, in Gasform berechnet, zu gleichen Volumen mit einander verbunden sind, was auf 100 Cubic-Centimeter bei + 13° und 0m,753 Barometerhöhe gemessenen Ammoniakgases 0,41 Gramm des Oels beträgt. Zur Hervorbringung dieser Verbindung bedarf es aber nicht nothwendig des gasförmigen Ammoniaks, sondern sie wird auch erhalten, wenn das Oel in einem bedeckten Gefässe mit flüssigem kaustischen Ammoniak macerirt wird. Nach einigen Tagen ist das Oel verschwunden, und man findet an seiner Stelle gebildete schöne Krystalle, wovon die Flüssigkeit durch gelindes Verdunsten noch mehr liefert. Diese Krystalle sind gewöhnlich gelblich, können aber durch Wiederauflösung in Wasser und Umkrystallisiren farblos erhalten werden, besonders durch Abkühlung einer in der Siedhitze gesättigten Lösung. Sie sind dann ganz farblos, bilden rhombische Prismen, ohne Geruch, von bitterem Geschmack, schmelzen bei + 70°, und erstarren beim Erkalten wieder zu einer weissen Masse. In höherer Temperatur werden sie zersetzt unter Entwickelung eines erstickenden, weissen Rauchs, der alkalisch reagirt, und Zurücklassung von Kohle. Die Krystalle werden von warmem Wasser in viel grösserer Menge als von kaltem aufgelöst, auch lösen sie sich in Alkohol und Aether. Diese Lösungen reagiren neutral und werden nach Dumas und Peligot durch kein Reagens getrübt. Nach Aschoff wird ihre Lösung in Wasser durch Chlor getrübt, welche Trübung aber bald wieder verschwindet. Jod wird davon ohne Farbe aufgelöst, kömmt aber mehr Jod hinzu, so setzt sich eine rothbraune Flüssigkeit ab. Brom wirkt darauf wie Chlor. Beim Zusatz von viel Brom setzt sich ein rothbrauner, ölartiger Körper ab, woraus durch Wärme etwas Brom ausgetrieben werden kann, wobei er getrübt wird, und während dem Klären Tropfen eines Oels absetzt, welches aber nicht Senföl ist. Die Lösung der Ammoniakverbindung in Wasser wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul mit grauer Farbe, durch Goldchlorid mit gelbbrauner Farbe, und durch salpetersaures Silberoxyd mit weisser Farbe gefällt, durch letzteres aber nur dann, wenn

die Lösung concentrirt ist; der Niederschlag ist käsig und wird wieder aufgelöst, wenn das Fällungsmittel im Ueberschuss hinzukommt; er ist ferner krystallinisch und wird schwarzbraun, auch wenn er nicht vom Lichte getroffen wird. In frisch gefälltem Zustand wird er in vielem heissen Wasser aufgelöst, setzt sich aber beim Erkalten grösstentheils daraus wieder ab. Wird der getrocknete Niederschlag erhitzt, so verglimmt er bei einem gewissen Punkte, wobei sich Cyangas entwickelt und Schwefelsilber zurückbleibt. Das Gas hat den Geruch des Senföls. Durch Salpetersäure wird die Ammoniakverbindung zersetzt, wobei eine saure Verbindung zurückbleibt, die Schwefelsäure und Ammoniak enthält. Durch kaustisches Alkali wird sie in der Wärme langsam zersetzt unter Entwickelung von Ammoniakgas und Zurücklassung von Schwefelcyankalium und Schwefelkalium.

Es ist schwer zu sagen, wie man diese Verbindung zu betrachten habe. So viel ist jedoch gewiss, dass *sie nicht* als eine salzartige Verbindung des Ammoniaks mit *dem Oel* betrachtet werden kann. Dagegen spricht die Langsamkeit ihrer Bildung auf nassem Wege, die Unmöglichkeit, darin das Ammoniak durch feuerbeständiges Alkali zu substituiren, ohne Zerstörung der anderen Bestandtheile der Verbindung, so wie endlich auch der Umstand, dass das Senföl auf keine Weise daraus wieder hervorgebracht werden kann, weder durch Säuren, Alkalien, noch durch irgend ein *anderes Reagens*. Es ist also klar, dass bei der Vereinigung eine Umsetzung in der relativen Lage der einfachen Atome vorgeht. Daraus aber folgt auch, dass die Menge des aufgenommenen Ammoniaks nicht mehr als ein Maasstab für das Atomgewicht dienen kann. Dumas und Pelouze, welche diese Verbindung analysirt haben, fanden sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	42,75	—	32	—	42,43
Wasserstoff	6,90	—	64	—	6,93
Stickstoff	24,62	—	16	—	24,54
Schwefel	16,84	—	5	—	17,44
Sauerstoff	8,89	—	5	—	8,66

Wenn das Senföl darin als solches enthalten wäre, so würde die Formel $= C^{32} H^{40} N^{8} S^{5} O^{5} + 4 N H^{3}$ sein.

Das

Das Senföl kann vermöge der ungewöhnlichen Schnelligkeit, womit es die Haut reizt und inflammirt, ein sehr brauchbares Heilmittel werden. Auf die Haut gebracht, zieht es mit erstaunlicher Schnelligkeit Blasen, und seine, vermittelst Compressen, auf die Haut applicirte Auflösung macht oft innerhalb 2 Minuten Blasen. Eine geringe Menge, z. B. ¹/₈ Loth Senföl, zu 2 Quart frisch ausgepresstem Traubensaft gemischt, verzögert seinen Uebergang in die Gährung, so dass er sich mehrere Monate lang aufbewahren lässt. Anderen flüchtigen Oelen kommt diese Eigenschaft nicht zu.

Knoblauchöl, aus dem Kraut und der Zwiebel des Knoblauchs, *Allium sativum*. Es ist sehr flüchtig und geht mit den ersten Antheilen Wassers über, worin es untersinkt. Seine Farbe ist gelb, es hat einen durchdringenden Geruch, einen scharfen Geschmack, und erregt, auf die Haut gebracht, heftigen Schmerz. Es verbrennt mit vielem Rus und dem Geruch nach schwefliger Säure. Es soll frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat schwarz färben, nicht aber Wismuth- oder Bleioxyd. Es ist in Alkohol leicht auflöslich. Ein ähnliches schwefelhaltiges Oel erhält man auch durch Destillation des ausgepressten Saftes der Zwiebeln. Es ist farblos.

Löffelkrautöl, aus dem Löffelkraut, *Cochlearia officinalis*. Es ist gelb, hat einen flüchtigen, durchdringenden Geruch, der schon von weitem zu Thränen reizt, schmeckt scharf, ist schwerer als Wasser und leicht zu verflüchtigen. Es löst sich in Spiritus auf, womit es überdestillirt werden kann. Eine solche Auflösung wird in der Medicin unter dem Namen *Spiritus cochleariae* angewendet.

c) *Blausäurehaltige, giftige Oele.*

Bittermandelöl. Dieses Oel erhält man durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser. Es ist aber in den bitteren Mandeln nicht fertig gebildet enthalten, sondern wird, wie ich später bei Beschreibung ihrer Zusammensetzung ausführlicher angeben werde, durch eine sehr merkwürdige Einwirkung der in ihnen enthaltenen Eiweissart auf einen anderen eigenthümlichen Bestandtheil derselben, das Amygdalin, unter gleichzeitiger Mitwirkung des Wassers erst erzeugt. Um es zu gewinnen, verfährt man am besten

folgendermaassen: Man befreit die zerquetschten bittern Mandeln zunächst durch Pressen, ohne Wärme, vom grössten Theil des fetten Oels, welches keine Spur vom flüchtigen Oel enthält. Hierauf rührt man die Masse mit Wasser an und lässt sie damit 12 bis 24 Stunden lang, wo möglich ohne Luftzutritt, maceriren oder gelinde digeriren. Hierauf destillirt man sie mit einer grösseren Menge Wassers. Da aber diese breiartige Masse, zufolge ihrer Consistenz, sich leicht am Boden des Destillationsgefässes festsetzt und anbrennt, so ist es vorzuziehen, sie vermittelst einer eignen, siebartigen Vorrichtung über die Oberfläche des Wassers in der Destillirblase zu stellen, und also dem Durchgang des Wasserdampfes auszusetzen. Das zuerst übergehende Wasser ist klar und das sich daraus abscheidende Oel ist farblos und sinkt zu Boden; das später kommende Wasser ist milchig und führt weniger Oel mit sich; zuletzt ist es ganz trübe und es scheidet sich kein Oel mehr daraus ab. Man beendigt die Destillation, sobald klares Wasser kommt. Weder das Wasser noch das Oel röthen das Lackmuspapier. Das zuerst übergehende Oel soll, nach Robiquet und Charlard, einen sehr durchdringenden, stechenden, weniger der Blausäure, als vielmehr dem Cyan ähnlichen Geruch haben, was indessen bei Darstellungen im Kleinen nicht bemerkbar ist. Die zuerst übergegangene klare Portion Wassers enthält viel Oel, aufgelöst, wie es scheint durch Vermittelung einer anderen, darin enthaltenen Substanz; denn vermischt man die klare Portion mit der trüben, so klärt sich diese, indem sich das Oel auflöst. Daher muss man dieses Wasser nochmals der Destillation unterwerfen; was dabei zuerst übergeht, enthält sämmtliches Oel, dessen Menge fast eben so gross ist, wie der bei der ersten Destillation erhaltene Antheil.

Das Bittermandelöl ist gewöhnlich goldgelb, schwerer als Wasser, von starkem, aber angenehmem Blausäuregeruch, und bitterem, brennendem Geschmack. Vermöge seines Blausäuregehaltes ist es in hohem Grade giftig. Die Blausäure lässt sich nicht durch Wasser ausziehen, wohl aber durch kaustisches Alkali. Auch fällt salpetersaures Silberoxyd aus der Auflösung des Oels in Wasser nicht sogleich Cyansilber, sondern die Ausscheidung geschieht erst später

und allmälig. Vermischt man dagegen das Bittermandelwasser mit salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak, und macht dann mit Salpetersäure sauer, so schlägt sich der ganze Cyangehalt als Cyansilber nieder. In dieser Verbindung mit dem Oel hält sich die Blausäure sehr lange unzersetzt, ungeachtet sie für sich so grosse Neigung zur Zersetzung hat. Was die übrigen, so eigenthümlichen Verhältnisse dieses Oels betrifft, so verweise ich in dieser Hinsicht auf das, was bereits über den Benzoylwasserstoff, in dem Capitel von der Benzoësäure, angeführt worden ist, so wie auf das, was ich noch bei Abhandlung der Zusammensetzung der bitteren Mandeln anführen werde.

Das Bittermandelöl wird in grosser Menge von den Parfumeurs, namentlich zum Parfümiren der Seife, gebraucht. Nach der Angabe von Bonastre soll ein einziger Pariser Parfümerie-Fabrikant jährlich gegen 3 bis 4 Centner von diesem Oel bereiten.

Ganz ähnliche Oele erhält man durch Destillation mit Wasser aus den Pfirsichblättern, *Amygdalus persica*, aus den Kirschlorbeerblättern, *Prunus Laurocerasus*, aus der Traubenkirschrinde, *Prunus Padus*, aus den zerstossenen Kernen der Kirschen und Traubenkirschen. Sie enthalten Blausäure, sind äusserst giftig, absorbiren Sauerstoff und erzeugen Benzoësäure.

In der Heilkunde werden die durch Destillation von bitteren Mandeln oder von Kirschlorbeerblättern erhaltenen Auflösungen von Bittermandelöl oder Kirschlorbeeröl in Wasser, unter dem Namen *Aqua amygdalarum amararum* und *Aqua Laurocerasi*, als wichtige Mittel angewendet. Bei der Bereitung des Bittermandelwassers verfährt man im Ganzen wie bei der Darstellung des Oels. Man nimmt am zweckmässigsten durch kaltes Pressen von einem grossen Theil des fetten Oels befreite Mandelmasse, lässt sie vorher mit Wasser maceriren, und destillirt sie, nach Geiger, am besten aus einer zinnernen Blase, die in einem Bad von siedender Chlorcalcium-Lösung von 1,3 spec. Gewicht steht. Manche Pharmocopöen schreiben, zur besseren Conservation der Blausäure, einen Zusatz von Alkohol zu diesem Wasser vor.

Mandelsäure. Diese, von **Winckler** entdeckte Sä
entsteht, wenn man zu gesättigtem Bittermandelwasser Ch
wasserstoffsäure mischt und die Flüssigkeit in einer offe
Schale im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die zurü
bleibende feste Masse ist ein Gemenge von Salmiak
Mandelsäure, aus welchem man die letztere durch Aet
auszieht. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt
Säure krystallinisch zurück, die man durch Wiederauflös
und Abdampfen vollkommen weiss erhält. Sie schme
ziemlich stark sauer, und ist in Wasser, Alkohol und Aeth
äusserst leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie zu einem
Oel, zersetzt sich dann unter Verbreitung eines sehr ang-
nehmen Geruchs, und hinterlässt viel Kohle. Erhitzt man
eine Auflösung derselben mit Mangansuperoxyd, so entwickelt
sich, nach **Liebig's** Beobachtung, unter Aufbrausen Kohlen-
säure und es destillirt Benzoylwasserstoff über. Kocht man
sie mit rauchender Salpetersäure, so wird sie in Benzoësäure
verwandelt.

Die Mandelsäure ist besonders durch ihre eigenthümliche
Zusammensetzung merkwürdig. Sie besteht, nach Liebig's
Untersuchung, aus $C^{16}H^{14}O^{5}$, was 1 Atom Ameisensäure
und 1 Atom Benzoylwasserstoff entspricht, wie folgende
Aufstellung zeigt:

1 At. Ameisensäure	=	$2C + 2H + 3O$
1 At. Benzoylwasserstoff	=	$14C + 12H + 2O$
1 At. Mandelsäure	=	$16C + 14H + 5O$

Sie ist also eine analoge Zusammensetzung wie die Wein-
schwefelsäure, die Benzoëschwefelsäure u. a. Hiermit stimmt
auch ihr Verhalten zu Mangansuperoxyd, wobei die Ameisen-
säure in Kohlensäure und Wasser verwandelt wird. Offenbar
gründet sich die Entstehung der Mandelsäure darauf, dass
sich die aus der Cyanwasserstoffsäure entstehende Ameisen-
säure im Augenblick des Freiwerdens mit dem Benzoylwas-
serstoff vereinigt.

Die Mandelsäure ist eine wasserhaltige Säure und ent-
hält 1 Atom Wasser, welches durch Basen abgeschieden
wird. Mit diesen bildet sie eigenthümliche Salze. Das
Silbersalz, durch wechselseitige Zersetzung mit dem Ammo-
niaksalz erhalten, bildet ein fein krystallinisches, weisses

Pulver, welches aus einer siedendheiss gesättigten Lösung in grösseren Krystallen anschiesst und kein Wasser enthält.

Benzoësaurer Benzoylwasserstoff. Unter diesem Namen hat Liebig eine sowohl von Robiquet als von Winckler entdeckte, krystallisirte Substanz beschrieben, die entsteht, wenn man nicht getrocknetes Bittermandelöl der Einwirkung von feuchtem Chlorgas aussetzt. Nach einiger Zeit erstarrt das Oel zu einem festen Körper, der in farblosen, vierseitigen Prismen krystallisirt erhalten werden kann und mit dem Benzoin grosse Aehnlichkeit hat. Er besteht aus $C^{42} H^{36} O^{8}$, — ein Bestandtheils-Verhältniss, welches als eine Verdindung von 2 Atomen Benzoylwasserstoff und 1 Atom wasserhaltiger Benzoësäure betrachtet werden kann. Nämlich

2 At. Benzoylwasserstoff	$= 28C + 24H + 4O$
1 At. krystall. Benzoësäure	$= 14C + 12H + 4O$
	$42C + 36H + 8O$

Seine Bildung scheint daraus erklärbar zu sein, dass die bei der Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf Benzoylwasserstoff entstehende Benzoësäure sich im Momente der Entstehung mit Benzoylwasserstoff chemisch vereinigt.

Benzimid. Bei Untersuchung einer harzähnlichen Masse, die sich bei der Rectification von Bittermandelöl durch Destillation mit Brunnenwasser, statt mit Flusswasser, in den Vorlagen angesammelt hatte, fand Laurent, dass dieselbe, ausser Bittermandelöl und Benzoin (S. pag. 204), eine eigenthümliche Substanz enthielt, die er Benzimid nannte, und die zurückblieb, als die Masse zur Ausziehung des Oels und Benzoins mit wenigem Alkohol ausgekocht wurde. In einer grösseren Menge siedenden Alkohols liess es sich ebenfalls auflösen, woraus es sich beim Erkalten in Gestalt weisser Flocken abschied, die aus microscopischen Krystallnadeln bestanden. Es scheint sich überhaupt bei jeder Destillation des Bittermandelöls mit Wasser zu bilden und sich nachher beim längeren Stehen des Bittermandelwassers, in noch unreinem Zustande, als eine gelbe, nicht krystallinische Masse abzusetzen.

Es ist farblos, geruchlos, sehr leicht, perlmutterglänzend und krystallinisch, unlöslich in Wasser und sowohl in siedendem Alkohol als Aether sehr schwerlöslich. Es ist

schmelzbar und unzersetzt sublimirbar. Bei + 167° erstarrt es wieder krystallinisch. Es ist entzündbar und verbrennt mit rother, russender Flamme und Zurücklassung einer schwarzbraunen Masse. Von heisser Salpetersäure wird es unzersetzt aufgelöst. Mischt man aber etwas Alkohol hinzu, so scheidet sich, unter Entwickelung rother Dämpfe, ein ölartiger Körper aus, welcher Benzoësäure-Aether ist, und in der Flüssigkeit findet man salpetersaures Ammoniak. Von rauchender Schwefelsäure wird es mit dunkelblauer, von gewöhnlicher Schwefelsäure mit schöner grüner Farbe aufgelöst; beim Erhitzen wird diese Auflösung zuerst gelb, dann schwarz und es sublimirt sich daraus Benzoësäure. Von Chlorwasserstoffsäure wird es im Sieden aufgelöst, und wird nachher weder durch Wasser noch durch Ammoniak daraus gefällt. Von Kali allein wird es nicht angegriffen, setzt man aber bei dem Zusammenschmelzen mit Kalihydrat etwas Alkohol hinzu, so entsteht benzoësaures Kali.

Nach Laurent's Analyse besteht das Benzimid aus: Kohlenstoff 74,86, Wasserstoff 4,80, Stickstoff 7,00, und Sauerstoff 13,20, $= C^{14}H^{11}NO^{2}$, welche Zusammensetzung Laurent zu $C^{14}H^{10}O^{2} + NH$ zusammenpaart, das heisst zu einer Verbindung von 1 Atom Benzoyl mit 1 Atom eines Körpers, der aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Stickstoff bestehen würde. Dies gab Anlass zu dem Namen, analog gebildet dem Namen Benzamid, welches als eine Verbindung von 1 Atom Benzoyl mit NH^{2} betrachtet werden kann. Demgemäss nennt also Laurent jene vorausgesetzte Verbindung Imid. Addirt man zu 2 Atomen Benzimid 4 Atome Wasser, wovon zwei zur Oxydation des Benzoyls zu Benzoësäure und zur Bildung von Ammoniak, und die anderen beiden als chemisch gebundnes Wasser dienen, so bekommt man 1 Atom zweifach-benzoësaures Ammoniak $= NH^{3} + 2C^{14}H^{10}O^{3} + 2\dot{H}$. Die Erfahrung wird lehren, ob sich die Annahme von einem solchen Imid auch von anderen Seiten her bestätigt.

Angeblich isolirtes Benzoyl. Wenn man, nach den Versuchen von Laurent, über geschmolzenes Benzoin Chlorgas leitet, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäuregas und das Benzoin verwandelt sich in einen Körper, der aus seiner Auflösung in Alkohol in regulären 6seitigen Prismen mit 8flächiger Zuspitzung krystallisirt zu erhalten ist. Er

st geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht öslich in Alkohol und in Aether. Er ist schmelzbar und erstarrt bei ungefähr +92°; er ist unzersetzt sublimirbar; er verbrennt mit rother, rusender Flamme ohne Rückstand. Von Schwefelsäure wird er in der Wärme aufgelöst, von Wasser wieder unverändert daraus niedergeschlagen. In kochender Salpetersäure schmilzt er, ohne aufgelöst zu werden, zu einem Tropfen, der noch lange unter seinem gewöhnlichen Erstarrungspunkt flüssig bleibt. Mit Kalium erhitzt, wird er unter Feuerentwickelung und Abscheidung von Kohle zersetzt. Von wässerigem Kalihydrat wird er nicht angegriffen, aber von der Lösung desselben in Alkohol wird er mit schön blauer Farbe aufgenommen, die aber bei längerem Kochen verschwindet. Wird die Lösung zur Trockne verdunstet und die Masse mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure übergossen, so wird sie mit schön carminrother Farbe aufgelöst. Beim Verdünnen der Säure verschwindet diese Farbe, und auf der Oberfläche scheidet sich ein farbloser ölartiger Körper ab, der bald krystallisirt. Derselbe ist es, dessen Lösung in Schwefelsäure die schöne rothe Farbe besitzt. Auch beim Erhitzen für sich wird er roth, dann aber braun unter Zersetzung. Weiter wurde er nicht untersucht.

Nach Laurent besteht der aus dem Benzoin durch Chlor gebildete Körper aus Kohlenstoff 80,32, Wasserstoff 4,68 und Sauerstoff 15,00, $= C^{14} H^{10} O^{2}$. Dies ist aber ganz die Zusammensetzung des Benzoyls, was Laurent bewog zu glauben, dass er dasselbe hierdurch isolirt dargestellt habe. Diese Meinung ist aber gewiss unrichtig, und wahrscheinlich verhält sich dieser Körper zum Benzoyl, wie sich das Benzoin zum Benzoylwasserstoff verhält, was schon daraus hervorgeht, dass sich das Benzoyl mit Chlor zu Chlorbenzoyl verbindet, während sich dieser Körper, indem bei seiner Bildung Wasserstoff weggeht, gegen Chlor ganz indifferent verhält. Laurent stützt seine Vermuthung noch auf einen von Dumas aufgestellten Satz, dass wenn nämlich Chlor aus einem organischen Körper Wasserstoff wegnimmt, ohne an dessen Stelle in die Verbindung einzutreten, es blos das chemisch gebundene Wasser zersetze, dessen Sauerstoff dann in die Verbindung eingehe. Wenn nun der Ben-

zoylwasserstoff bei seiner Umwandlung in Benzoin, v $C^{14}H^{10}O^2 + H^2$ in $C^{14}H^{10}O + H^2O$ überginge, so wi die Sache ganz klar; aber weder ist Dumas's Satz, no die angeführte Benzoinformel mehr als eine blosse Ver thung, die noch des Beweises bedarf, und die vielleic durch eine erweiterte Erfahrung widerlegt wird. Uebrige ist an die Aehnlichkeit in dem Verhalten zwischen dies vermeintlichen Benzoyl und dem Benzoin zu erinnern, w welchem letzteren Liebig und Wöhler angeben, dass e von concentrirter Schwefelsäure mit veilchenblauer, und m einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol mit Purpurfarbe aufgelöst werde.

Hydrobenzamid. Unter diesem Namen hat Laurent einen, bereits von Karls beobachteten Körper beschrieben, der entsteht, wenn man reinen Benzoylwasserstoff längere Zeit mit liquidem kaustischen Ammoniak in Berührung lässt. Der grösste Theil des Oels verwandelt sich im Verlauf mehrerer Wochen in eine feste, krystallisirte Substanz, die man durch Auflösen in heissem Alkohol in regelmässigen octaëdrischen Krystallen erhält. Sie sind farblos, geruchlos und geschmacklos; in Wasser unlöslich, sehr löslich in Alkohol und in Aether. Sie schmelzen bei $+110^{\circ}$ zu einem Oel, das sich nach dem Erkalten lange Zeit flüssig erhält. Beim Erhitzen verbrennen sie mit Flamme; bei der Destillation geben sie ein flüchtiges Oel und eine neue krystallisirte Substanz. Von Chlorwasserstoffsäure werden sie schon in der Kälte in Benzoylwasserstoff verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorammonium. Von siedender Kalihydrat-Lösung scheinen sie nicht verändert zu werden. — Nach der Analyse von Laurent besteht dieser Körper aus Kohlenstoff 84,405, Wasserstoff 6,383 und Stickstoff 9,212, und enthält keinen Sauerstoff, — eine Zusammensetzung, die noch der Bestätigung bedarf.

d) Campher.

Dass ich den Campher als eine besondere Abtheilung der flüchtigen Oele betrachte, hat darin seinen Grund, dass viele Chemiker ihn gar nicht zu diesen Oelen rechnen, und dass er gewisse Eigenschaften besitzt, welche ihn von diesen

Körpern im Allgemeinen unterscheiden, wie z. B. sein Verhalten zu den Säuren, vorzüglich zur Salpetersäure, seine medicinischen Wirkungen u. a.

Der Campher ist eigentlich ein Stearopten, welches ohne alle Einmischung von Elaeopten in verschiedenen Bäumen erzeugt wird, die früher zu dem Geschlechte *Laurus* gezählt wurden. Der meiste Campher kommt von *Dryobalanops Camphora* auf Sumatra und Borneo; nur wenig kommt aus Japan von *Persea Camphora*. Beim Spalten der Bäume finden sich zuweilen im Innern reine Krystallmassen von Campher. Dieser wird *Camphora di barros* genannt, und in Japan so hoch geschätzt, dass er nicht in den allgemeinen Handel kommt. Der gewöhnliche kommt von *Laurus Camphora*, dessen Holz in Stücke zersägt, zerspalten und mit Wasser in einen kupfernen Kessel gebracht wird, über den man einen mit Reisstroh inwendig ausgefütterten konischen Helm von Holz stellt, in welchem sich der mit den Wasserdämpfen beim Kochen verflüchtigende Campher sublimirt und zwischen dem Stroh festsetzt. Herausgenommen, stellt er kleine, graue, krystallinische Körner dar, und kommt, in Tonnen verpackt, unter dem Namen roher Campher in den Handel. Durch Sublimation in Glasgefässen wird er hierauf gereinigt. Dies ist eine ganz schwierige Operation, denn wird das Gefäss zu kalt gehalten, so bildet der Campher eine wollige, bald das ganze Gefäss erfüllende Vegetation, und wird es zu heiss gehalten, so schmilzt er und fliesst zurück. Man nimmt dazu sehr niedrige, grosse Glaskolben, in welche man den Campher, mit $^1/_{12}$ ungelöschtem Kalk wohl vermischt, einlegt. Zu Anfang der Sublimation hat man den Kolben bis nahe zu der, mit einer Papierdüte versehenen, Mündung mit Sand bedeckt, und in dem Grade, als die Operation weiter geht, entblösst man das Glas, so dass der condensirte Theil seinem Schmelzpunkt beständig nahe ist, und dadurch in einen festen Kuchen zusammengeht, der, wie der Salmiak, die Form des Gefässes bekommt. Der Kolben wird nachher zersprengt und das Sublimat herausgenommen, das nun die Gestalt einer flachen Schale hat. In dieser Gestalt kommt er, unter dem Namen gereinigter Campher, in den Handel.

Um diese Operation zu erleichtern, hat man den Vorschlag gemacht, den Campher aus einer Retorte zu destilliren, die so heiss gehalten wird, dass das Destillat in flüssigem Zustand in eine, aus zwei lose auf einander gesetzten Halbkugeln bestehende Vorlage von Kupfer rinnt; der in der unteren angesammelte Campher wird nach beendigter Operation durch gelindes Erhitzen davon abgelöst.

Ob das Stearopten, welches sich aus den Oelen der zu den natürlichen Familien der Labiatae gehörenden Pflanzen, wie Lavendel, Thymian, Salvey, Majoran und Rosmarin, absetzt, wirklich mit dem Campher identisch sei, wie mehrere Chemiker, und vorzüglich Proust vermuthet haben, muss einer künftigen Bestätigung oder Widerlegung überlassen bleiben.

Der gereinigte Campher bildet eine feste, weisse, durchscheinende Masse, von eigenthümlichem Geruch und Geschmack. Sowohl bei der Condensation aus dem gasförmigen Zustand, als auch aus seiner langsam erkaltenden, gesättigten Auflösung in warmem Alkohol schiesst er in farblosen, durchsichtigen Octaëdern oder sechsseitigen Octaëdersegmenten an. Er nimmt vom Nagel Eindruck an, ist zähe und lässt sich ohne Zusatz von etwas Alkohol nicht zu Pulver reiben. Sein spec. Gewicht ist 0,9857 bis 0,996. Durch den Einfluss der Luft und des Lichts wird er nicht verändert. Er schmilzt erst bei + 175° zu einem wasserklaren Oel, und kommt bei + 204° in's Kochen. Er sublimirt sich vollständig ohne die geringste Zersetzung. Seine Tension bei + 15°,5 entspricht 4 Millimeter Barometerhöhe. Wird er, mit dem 6fachen Gewichte Thon vermischt, destillirt, so wird er zersetzt und gibt ein goldgelbes aromatisches, einem Gemenge von Thymian und Rosmarin ähnlich riechendes Oel, und etwas säuerliches Wasser, das ein wenig von diesem Oel aufgelöst enthält. In der Retorte bleibt Kohle zurück. Werden Dämpfe von Campher durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, so wird er ebenfalls zersetzt und gibt ein flüchtiges Oel, welches unzersetzten Campher aufgelöst enthält, und ein brennbares Gas, wovon 100 Raumtheile 145,5 Th. Sauerstoffgas zum Verbrennen bedürfen, und 95,5 Th. Kohlensäuregas liefern; Kohle setzt sich aber dabei nicht ab. In offener Luft lässt er sich entzünden und brennt mit klarer

leuchtender und rauchender Flamme; selbst auf Wasser gelegt, fährt er zu brennen fort. Nähert man einem Stück Campher einen spiralförmig gewundenen, feinen Platindrath, so fährt dieser durch das Verbrennen der durch die Hitze verflüchtigten Campherdämpfe zu glühen fort, gerade so wie bei dem Alkohol in Davy's Nachtlampe. Legt man Platinschwamm auf ein Stück Campher, den man anzündet und wieder ausbläst, wenn das Platin glüht, so fährt das Glühen fort, das Platin schmilzt sich allmälig in den Campher ein, und die unverbrannten Dämpfe setzen sich rings herum in krystallinischen Gruppen an.

Der Campher ist in Wasser wenig auflöslich. Ein Th. Campher bedarf 1000 Th. Wassers zur Auflösung; aber die Auflösung hat den Geschmack und Geruch des Camphers. Durch einen Zusatz von Kali wird er aus dem Wasser niedergeschlagen, nicht aber von Natron oder Ammoniak. In Papin's Digestor mit Wasser gekocht, soll er eine gelbe Auflösung bilden, die beim Erkalten keinen Campher absetzt. Wahrscheinlich hat er dabei eine Veränderung erlitten. Werden kleine Campherstücke auf Wasser geworfen, so kommen sie in eine rotirende Bewegung, die eine Folge von der gemeinschaftlichen Verdunstung des Wassers und des Camphers ist, und gänzlich verhindert wird, so wie die kleinste Spur von Oel auf die Wasserfläche kommt. Legt man kleine Campherstücke auf eine mit Wasser benetzte Tasse, so zieht sich das Wasser weit vom Campher zurück, und stellt man in eine Tasse, deren Boden einige Linien hoch mit Wasser bedeckt ist, einen Cylinder von Campher, so verdunstet der Campher in Berührung mit der Wasserfläche stärker, als an anderen Punkten, so dass der Cylinder endlich etwas über der Wasserfläche durchschnitten wird. Der Campher löst sich leicht in Alkohol auf. 100 Th. Alkohol von 0,806 lösen 120 Th. Campher bei $+ 12^{0}$ auf. Er wird daraus durch Wasser gefällt. Auch kann der Alkohol durch Destillation abgeschieden werden, wobei aber das Destillat nicht campherfrei wird. In Aether, in fetten und flüchtigen Oelen ist er leicht auflöslich.

Er lässt sich mit Schwefel und mit Phosphor zusammenschmelzen und ist in Schwefelkohlenstoff auflöslich. Gleiche Theile Campher und Schwefelkohlenstoff vereinigen sich zu

einem klaren Liquidum. Wird dazu noch eine gleiche Menge Phosphor zugesetzt, so wird nach Böttger auch diese aufgelöst, aber die Masse trennt sich wieder in zwei Schichten, die sich nicht mehr mischen, die aber beide aus denselben Körpern, in verschiedenen Verhältnissen vereinigt, bestehen. Die leichtere Schicht ist in 80procentigem Alkohol löslich, die schwerere ist darin aber unlöslich. Er verbindet sich mit Jod zu einer braunen, weichen, zerfliesslichen, sowohl in Wasser, als in Alkohol auflöslichen Masse. Wird sie in Terpenthinöl aufgelöst und Alkohol zugesetzt, so zieht dieser reinen Campher aus, und lässt die Verbindung von Terpenthinöl und Jod unaufgelöst zurück.

Mit den Säuren geht er eigene Verbindungen ein. Mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure verbinden sich 11 Th. Campher zu einer bräunlichen zähen Masse, welche sich in Alkohol auflöst, woraus aber Wasser den Campher dem grössten Theil nach unverändert ausscheidet. Wird die Verbindung erhitzt, so entwickelt sich schwefligsaures Gas, es destillirt ein nach Pfeffermünze und Campher riechendes Oel über, zuletzt kommt etwas Schwefelwasserstoff, und in der Retorte bleibt ein Gemenge von Kohle mit überschüssiger Säure und künstlichem Gerbstoff zurück. Ein Theil rauchende Salpetersäure löst 6 Th. Campher zu einer ölähnlichen Flüssigkeit auf, die sich durch Schütteln mit Wasser zersetzt und unveränderten Campher gibt. Ist die Säure nicht concentrirt genug, so bildet sich unter der ölähnlichen Verbindung eine Schicht von wasserhaltiger Säure. Der salpetersaure Campher ist leicht in Alkohol auflöslich. Metalle lösen sich schwierig darin auf, weil sie sich in dem Grade, als sich die Säure sättigt, mit Campher bekleiden. Wird Campher mit 8 Th. Scheidewasser destillirt, so wird die Säure zersetzt und der Campher in eine eigene Säure, die Camphersäure, umgewandelt, die ich später bei den Producten von der Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Salpetersäure anführen werde. Der Campher absorbirt bei + 10° und 0,726 Meter Barometerhöhe sein 144faches Volum Chlorwasserstoffsäuregas, und verwandelt sich damit in ein klares, farbloses Liquidum, welches, so wie es in die Luft kommt, sehr schnell erstarrt, weil die Säure Feuchtigkeit anzieht, die den Campher niederschlägt. Ein Th. Campher wird von

2,6 Theilen concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen. Der durch Wasser aus einer der genannten Mineralsäuren niedergeschlagene Campher löst sich bei Zusatz von vielem Wasser wieder auf, was anzuzeigen scheint, dass der Campher in verdünnten Säuren auflöslicher ist, als in reinem Wasser. Ein Th. concentrirte Essigsäure löst 2 Th. Campher auf, und bildet ein dickflüssiges Liquidum von scharfem Geschmack, welches brennbar ist, und nach dem Entzünden ohne Rückstand verbrennt. Von Valeriansäure wird der Campher zu einer dicken Flüssigkeit aufgelöst, die sich überdestilliren lässt. Durch Zumischung von Wasser wird der Campher gefällt.

Zu den Salzbasen hat der Campher eine sehr geringe Verwandtschaft. Er wird weder von kaustischen, noch kohlensauren alkalischen Auflösungen aufgenommen, und er absorbirt kaum sein gleiches Volum Ammoniakgas. Uebrigens wird angegeben, dass, wenn Campher mit Wasser und kohlensaurer Kalkerde oder Talkerde zerrieben, werde, das Wasser 3 bis 4 Mal so viel Campher auflöse, als es sonst aufzunehmen vermag.

Die Analyse des Camphers ist von mehreren Chemikern versucht worden, hat aber stets eine Schwierigkeit gezeigt, die darin besteht, dass er leicht durch das glühende Kupferoxyd durchgeht, ohne völlig verbrannt zu werden. Die letzten Analysen sind von Dumas und von Blanchet und Sell gemacht worden, und haben folgendes Resultat gegeben:

	Bl. u. Sell.		Dumas.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	79,19	—	79,50	—	10	—	79,28
Wasserstoff	10,58	—	10,46	—	16	—	10,35
Sauerstoff	10,23	—	10,04	—	1	—	10,37

Hierbei verdient bemerkt zu werden, dass der Campher das Oxyd eines Radicals ist, welches mit dem Terpenthinöl oder Citronenöl ganz gleiche Zusammensetzung hat. Dumas, welcher diese Bemerkung zuerst machte, glaubte, dass in Rücksicht auf die Aehnlichkeit zwischen chlorwasserstoffsaurem Terpenthinöl und Campher, diese Aehnlichkeit auf der Existenz eines für beide gemeinschaftlichen Radicals beruhe, dem er den Namen *Camphogen* gab. Seitdem wir aber gefunden haben, dass viele Oele ganz gleiche Zusammen-

setzung besitzen, und dass nicht vom chlorwasserstoffsauren Terpenthinöl, sondern vom chlorwasserstoffsauren Citronenöl, welches dem Campher nicht ähnlich ist, angenommen werden kann, dass es eine Verbindung vom Radical des Camphers sei, worin die Sauerstoffatome von einem Doppelatom oder einem Aequivalent von Chlorwasserstoffsäure substituirt sind, hat die Annahme eines solchen Radicals für eine andere Zusammensetzung als die des Camphers keinen eigentlichen Werth.

Der Campher hat, als eines der vorzüglichsten äusseren und inneren Heilmittel, eine grosse Anwendung. Er wird theils in Substanz, und theils als Auflösung in Spiritus oder einem fetten Oel angewendet.

Anhang zu den flüchtigen Oelen,

Als einen Anhang zu den flüchtigen Oelen will ich hier einige flüchtige Pflanzenstoffe beschreiben, welche in sofern mit Stearopten Aehnlichkeit haben, als sie flüchtige, meist krystallinische, und mit Wasser überdestillirbare Körper sind.

Asarin erhält man, wenn die trockene Wurzel von *Asarum Europaeum* mit 8 Th. Wasser destillirt wird, bis dass 3 Theile übergegangen sind. Es krystallisirt dabei theils im Retortenhalse, theils in der Vorlage, und theils beim Abkühlen des übergegangenen Destillats. Es ist zuerst von Görtz und später von Lassaigne und Feneulle beschrieben worden. Das Asarin schiesst in durchsichtigen, perlmutterglänzenden, vierseitigen Tafeln an. Es riecht und schmeckt aromatisch, campherartig, schmilzt in kochendem Wasser und lässt sich in der warmen Hand wie Wachs kneten. Sein spec. Gewicht ist, nach Gräger, 0,95, und sein Schmelzpunkt +70°. Nach Blanchet und Sell dagegen schmilzt es schon bei +40° und erstarrt bei +27°. Erhitzt, verflüchtigt es sich ohne Rückstand, unter Verbreitung stark zum Husten reizender Dämpfe. Nach den letzteren Chemikern ist sein Siedepunkt bei 280°, erhöht sich aber rasch bis zu 300°, wobei es zersetzt werde, ohne sich zu sublimiren. Es ist schwer auflöslich in Wasser, welches davon einen ekligen, scharfen und campherartigen Geschmack

annimmt. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst, und von Wasser daraus niedergeschlagen. Nach Gräger wird es von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, jedoch bald unter Bräunung davon zersetzt. Ehe dies eingetreten ist, wird es von Wasser gefällt, nachher aber nicht mehr. Beim Erwärmen wird die braune Säure zuerst blau, bei Wasser-Zusatz hernach violett, dann weinroth, und zuletzt schlägt sich eine braune, humusähnliche Substanz nieder. Salpetersäure verwandelt dasselbe in ein zähes Harz, wovon sich 1 Theil in der Säure mit gelber Farbe auflöst. Nach der Analyse von Blanchet und Sell besteht das Asarin aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	69,42	—	8	—	69,48
Wasserstoff	7,79	—	11	—	7,72
Sauerstoff	22,79	—	2	—	22,73

Sie halten es für sehr wahrscheinlich, dass dieser Körper kein Stearin, sondern eine Verbindung von flüchtigem Oel mit Wasser sei, die vielleicht erst bei der Destillation gebildet werde. Wie sie fanden, lässt sich wirklich ein flüchtiges Oel aus der Radix asari mit Alkohol ausziehen, welches nach der Abscheidung durch Destillation über Kalkerde rein erhalten wurde. Nach ihrer Untersuchung besteht es aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	75,41	—	8	—	79,65
Wasserstoff	9,76	—	9	—	7,32
Sauerstoff	14,83	—	1	—	13,02

Aber der Unterschied zwischen dem gefundenen und dem berechneten Resultat ist zu gross, als dass aus dieser Analyse zu schliessen wäre, das Asarin sei eine Verbindung von 1 Atom dieses Oels mit 1 At. Wasser.

Innerlich genommen, soll das Asarin Erbrechen bewirken.

Helenin. Es wird aus der Alantwurzel, *Inula Helenium*, erhalten. Es ist seit Lefébure und Geoffroy d. j. bekannt. Wird die Alantwurzel destillirt, so geht es mit dem Wasser als ein gelbliches, im Wasser untersinkendes Oel über, welches nachher erstarrt. Man erhält es auch krystallisirt aus einer in der Wärme concentrirten Auflösung der Alantwurzel in Spiritus. Durch Umdestilliren mit wenig Wasser wird es gereinigt. Es bildet prismatische, farblose

Krystalle und bisweilen Würfel, wenn es auf dem nassen Wege, und talkartige Blättchen, wenn es bei der Sublimation anschiesst. Es ist weich und lässt sich mit dem Messer schneiden, schwerer als Wasser, und hat den Geruch und Geschmack der Alantwurzel. Bei + 42° schmilzt es zu einem Oel; es ist ohne Rückstand sublimirbar. Sowohl in kaltem als in kochendheissem Wasser ist es schwer auflöslich. Auch wird es von kaltem Alkohol nur schwer aufgelöst, leicht aber von heissem, aus dem es beim Erkalten anschiesst. Die Auflösung wird von Wasser gefällt. In Aether und in Terpenthinöl ist es leicht auflöslich. Von Salpetersäure wird es in Harz verwandelt, das unreine wird dabei grünlich.

Betulin, findet sich in der Oberhaut der Birkenrinde (*Betula alba*). Es wurde von Lowitz entdeckt. Es kommt in wolligen Vegetationen hervor, wenn Birkenrinde langsam bis zum Braunwerden erhitzt wird, und ist so voluminös, dass 8 bis 10 Gran den Raum von einem Pfund Wasser einnehmen. Auch kann es auf die Weise erhalten werden, dass man zerschnittene und mit Wasser ausgekochte Birkenrinde mit Alkohol extrahirt, nach dessen Verdunstung es in einer körnigen Krystallisation zurückbleibt. Auf glühenden Kohlen verdampft es mit angenehmem Geruch, aber bei der Destillation zersetzt es sich grossentheils. In der Lichtflamme brennt es mit weisser Flamme. In Wasser ist es unauflöslich, auflöslich aber in 120 Th. kalten und 80 Th. kochendheissen Alkohols. Beim Erkalten setzt es sich in feinen Haaren ab. Von Aether und von fetten und flüchtigen Oelen wird es aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe auf, und die Auflösung gesteht im Wasser und wird weiss. Weder kaustische noch kohlensaure Alkalien lösen dasselbe auf.

Nicotianin. Es ist ein fester, flüchtiger Körper, im Taback enthalten, welcher ihm seinen eigenthümlichen Geruch verdankt. Es ist zuerst von Hermbstädt dargestellt worden. Nach Posselt und Reimann erhält man es auf folgende Art: Man destillirt 6 Pfund Tabacksblätter mit 12 Pfund Wasser, bis die Hälfte übergegangen ist, giesst dann wieder 6 Pfund frisches Wasser auf, destillirt von Neuem, und wiederholt dies 3 Mal. Auf der Oberfläche der destillirten

Flüssigkeit

Flüssigkeit findet man dann eine fette Substanz, höchstens 11 Gran an Gewicht. Es ist eine Art von Stearopten und besitzt denselben Geruch wie der Tabacksdampf, und einen aromatischen, etwas bitteren Geschmack. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich; in Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Von verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst, dagegen aber von kaustischem Kali.

Anemonin wird erhalten, wenn ein Theil frisches Kraut von *Anemone Pulsatilla*, *pratensis* oder *nemorosa* mit 2½ Theil Wassers destillirt wird, bis dass 1 Theil übergegangen ist. Von diesem Destillate wird wiederum ⅙ abdestillirt, und dieses setzt dann, nachdem es einige Wochen in einem Keller gestanden hat, Anemonin in Krystallen ab. Es ist von Vauquelin und von Heyer beschrieben worden.

Es schiesst in langen Blättern oder in sechsseitigen Nadeln an, ist schwerer als Wasser, leicht pulverisirbar, bei gewöhnlicher Lufttemperatur wenig flüchtig, verdampft aber auf einem heissen Blech in scharfen Dämpfen und ohne Rückstand. In Destillationsgefässen destillirt es als ein Oel flüssig über, das nachher gesteht. Ein wenig wird zersetzt. Der Dampf riecht schmerzhaft stechend und macht Thränen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es geruchlos. In festem Zustand hat es kaum Geschmack, in geschmolzenem ist es kaustisch und bewirkt auf der Zunge mehrere Tage anhaltende Gefühllosigkeit. In kaltem Wasser ist es schwer auflöslich, leichter in kochendem, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Auf gleiche Weise verhält es sich zu Alkohol. In erhitzten fetten und flüchtigen Oelen ist es auflöslich. Es wird sowohl von starken Säuren, als auch von kaustischen und kohlensauren Alkalien zersetzt.

Nach Schwartz ist das Anemonin, besonders das aus Anemone nemorosa dargestellte, mit einem nicht krystallinischen Niederschlag vermengt, welcher durch Einwirkung der Luft auf die überdestillirten Stoffe entstanden ist. Es ist dies ein leichtes, voluminöses, nicht flüchtiges Pulver, welches von Wasser kaum, und von Alkohol und verdünnten Säuren nicht aufgelöst wird. Von Alkalien wird es gelb gefärbt und in zweierlei Substanzen zerlegt, wovon die eine sich im Alkali löst, die andere eine unlösliche Verbindung damit bildet. Beide sind gelb, und die erstere kann aus der Auf-

lösung durch Säuren gefällt werden. Schwartz nimmt an, dass das weisse Pulver aus zwei Säuren bestehe, wovon die eine, die flüchtig ist, sich in heissem Wasser löst, die andere aber, die gelb ist, ungelöst bleibt. Da das weisse Pulver Lackmus röthet, so hat er es *Anemonsäure* genannt.

Das Anemonin äussert giftige Wirkungen, und reizt und entzündet die Haut. In aufgelöster Gestalt wird es in der Medicin unter dem Namen von *Aqua ranunculi albi* gebraucht; man erhält es, indem man 4 Theile *Anemone nemorosa* mit Wasser destillirt, bis dass 6 Theile übergegangen sind. Es entzündet die Haut gelinde und kann so zur Vertreibung der Sommerflecken wirksam sein.

Ein ähnliches scharfes und reizendes Destillat liefern noch mehrere andere Pflanzen bei der Destillation mit Wasser, z. B. mehrere Arten von *Ranunculus*, wie *acris*, *Flammula*, *Lingua* und *sceleratus*, mehrere Species von *Clematis*, zumal *Flammula*, Species von *Rhus*, *Scilla maritima*, *Arum maculatum*, *Polygonum Hydropiper*. — Sie kommen darin mit einander überein, dass der scharfe Stoff äusserst flüchtig ist und gänzlich verschwindet, wenn die Pflanze getrocknet wird oder das Destillat der frischen Pflanze in offener Luft steht, oder wenn die Destillation nicht in lutirten Gefässen vorgenommen wird. Fette Oele ziehen den scharfen Stoff aus dem Wasser aus. Derselbe entzündet die Haut, reizt zum Niesen, macht Thränen und wirkt, innerlich genommen, giftig. Ob er mit Anemonin, oder eher mit den blasenziehenden flüchtigen Oelen verwandt sei, muss künftigen Erfahrungen überlassen bleiben.

Druck von Jérôme Hotop in Cassel.

Erklärung der Kupfertafel.

Fig. 1 bis 6. Berzelius's Apparat zur Elementar-Analyse organischer Stoffe.

Fig. 4 zeigt den aus dem Verbrennungsrohr, Fig. 2, dem Gefäss zur Aufsammlung des Wassers, Fig. 3, dem Chlorcalciumrohr und der Gasleitungsröhre zusammengesetzten Apparat, nebst der zur Aufsammlung des Gases dienenden Glocke mit dem Kali-Gefäss, Fig. 6.

Fig. 7. Mitscherlich's Verbrennungsrohr.

Fig. 8. Chlorcalciumrohr zum Auffangen und Wägen des Wassers.

Fig. 10. Liebig's Kali-Apparat zum Aufsammeln und Wägen der Kohlensäure, in ½ der natürlichen Grösse.

Fig. 9. Derselbe vor der Biegung.

Fig. 11. Liebig's Apparat zur Elementar-Analyse organischer Stoffe, nach Mitscherlich's Modification, zusammengesetzt aus dem Verbrennungsrohr Fig. 7, dem Chlorcalciumrohr Fig. 8, und dem Kaliapparat Fig. 10.

Fig. 12. Saugapparat, welcher nach der Verbrennung an den Kaliapparat befestigt wird, um die im ganzen Apparate zurückbleibenden Gase, durch Ausfliessen von Wasser aus A C, auszusaugen und durch das Chlorcalcium und die Kalilauge zu führen.

Fig. 13. Apparat zum Aufsammeln und Messen des Stickgases (pag. 57). A C ein mit Quecksilber gefüllter Cylinder, B eine graduirte Glocke, D E eine gekrümmte Gasleitungsröhre, deren Mündung E über die Oberfläche des Quecksilbers reicht.

Fig. 14. Glasröhre mit angelöthetem Schenkel, bei der Analyse stickstoffhaltiger Körper im luftleeren Raum (pag. 58).

Fig. 15 und 16. Extractionsapparate von Glas zur Bereitung der Gerbsäure (pag. 214).

Fig. 18. Liebig's Apparat zur Elementar-Analyse organischer Körper, in seiner ersten einfachen Einrichtung, wie er von Liebig noch jetzt angewendet wird.

a b das Verbrennungsrohr, in dem aus Eisenblech verfertigten, im Boden durchbrochenen Röhrenofen A B liegend.

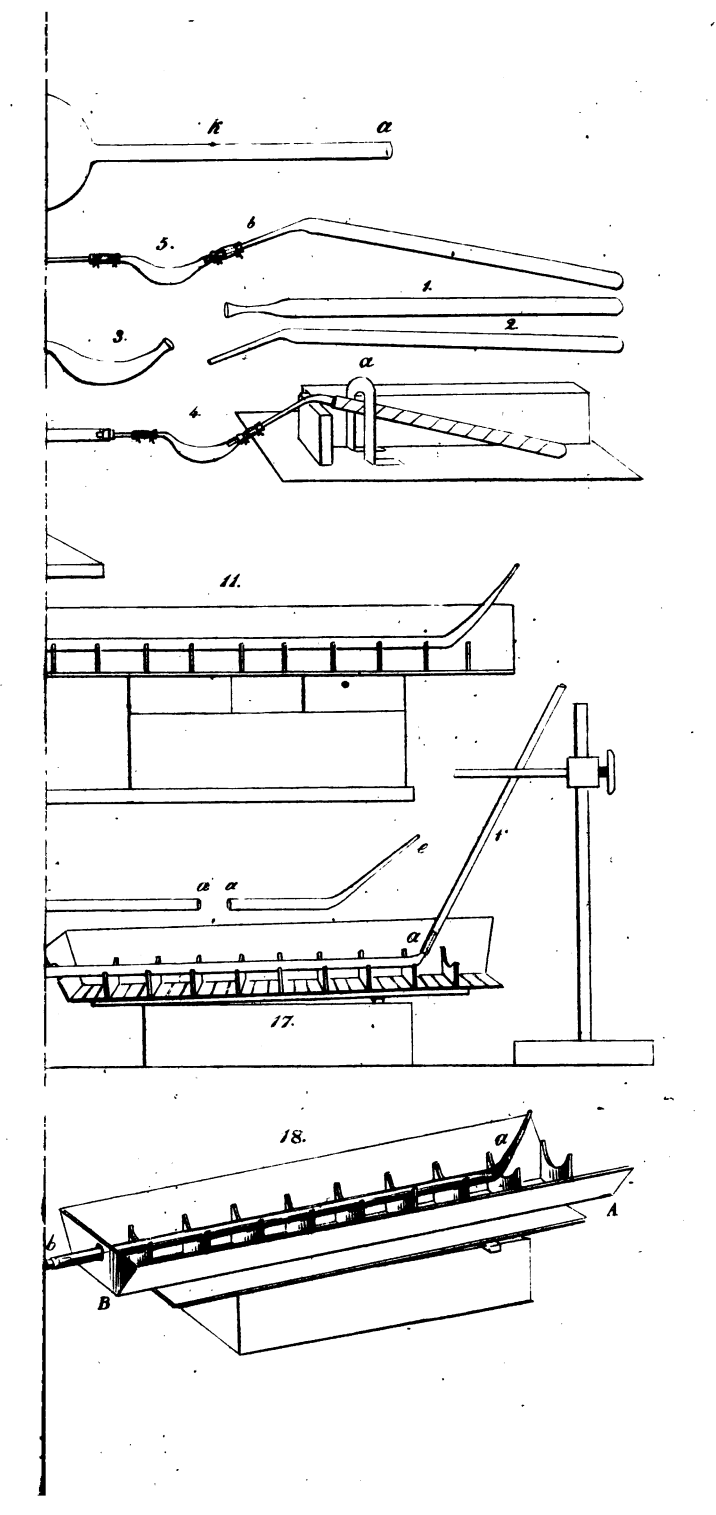
c das Chlorcalciumrohr, vermittelst eines guten, genau schliessenden und getrockneten Korks mit dem Verbrennungsrohr verbunden.

d der Kaliapparat mit einer Kautschuckröhre an eine kleine Glasröhre gebunden, die mittelst eines, auswendig mit Siegellack überzogenen Korks in das Chlorcalciumrohr befestigt ist.

Fig. 17. Derselbe Apparat. *e* eine gekrümmte, an einer Stelle zur Kugel ausgeblasene Röhre, welche nach beendigter Verbrennung vermittelst eines Korks an den Kaliapparat gesteckt, und vermittelst deren das Hindurchsaugen der Luft mit dem Munde bewirkt wird.

f ein Glasrohr, welches bei diesem Saugen, nach Abbrechung der äussersten Spitze, auf das Ende des Verbrennungsrohrs gesetzt wird, um das Eindringen der kohlensäurehaltigen Luft vom Feuer zu vermeiden.

Fig. 19. Eine kleine Handluftpumpe, ungefähr in 1/4 der natürlichen Grösse, mit gewöhnlichen Blasenventilen versehen, und unten in eine starke Schraube endigend zum Befestigen auf den hölzernen Fuss *a*, der auf den Tisch festgeschraubt wird. — An *b* wird das auszutrocknende oder luftleer zu machende Verbrennungsrohr befestigt (pag. 47, 52 und 58).


k
a
5.
b
1.
2
3.
a
4.
11.
t
e
a
a
a
17.
18.
a
A
b
B





